UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE
„NICOLAE TESTEMIȚANU”

GRIGORE BUDU, SILVIA MELNIC

CHIMIE ANALITICĂ CALITATIVĂ

Chișinău 2022

CZU 543(075.8)
B 88

Aprobat la ședința: Consiliul de Management al Calității (proces verbal nr. 2 din 28.10.2021)

Autori:

Grigore Budu,	doctor în științe chimice, conferențiar universitar;
Silvia Melnic,	doctor în științe chimice, conferențiar universitar.

Recenzenți:

Vladimir Valica,	doctor habilitat în științe farmaceutice, profesor universitar.
Constantin Cheptănaru,	doctor în științe chimice, conferențiar universitar.

Redactor
În redacția autorului Grigore Budu

DESCRIEREA CIP A CAMERUL NAȚIONALE A CĂRȚII

Budu, Grigore.

Chimie analitică calitativă / Grigore Budu, Silvia Melnic; Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie "Nicolae Testemițanu". – Chişinău: Medicina, 2022 (Print-Caro). – 208 p.: fig., tab.

În red. aut. – Bibliogr.: p. 208 (21 tit.). – 100 ex.

ISBN 978-9975-64-345-0.

ISBN 978-9975-64-345-0

© CEP *Medicina*, 2022
© Grigore Budu, Silvia Melnic, 2022

Tipar executat la tipografia "Print Caro", str. Columna, 170

CUPRINS

Contents

PREFAȚĂ **7**

1. GENERALITĂŢI **8**

1.1. Reacţii analitice și reactivi analitici 8
1.2. Condiţiile de efectuare și sensibilitatea reacţiilor analitice 10
1.3. Analiza fracţionată și analiza sistematică 11
1.4. Macro-, micro-, semimicro- și ultramicroanaliză 12
1.5. Tehnica efectuării operaţiilor de bază în analiza chimică calitativă 12
1.6. Clasificarea analitică a cationilor 14
1.7. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții 15

ANALIZA CATIONILOR **17**

2. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA I ANALITICĂ **17**

2.1. Caracteristica primei grupe analitice 17
2.2. Reacţiile de identificare ale cationului de potasiu (K^+) 17
2.3. Reacţiile de identificare ale cationului de sodiu (Na^+) 20
2.4. Reacţiile de identificare ale cationului de litiu (Li^+) 22
2.5. Reacţiile de identificare ale cationului de amoniu (NH_4^+) 23
2.6. Analiza amestecului de cationi din grupa I analitică 26
2.7. Lucrare de laborator 29
2.8. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții 29

3. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA II ANALITICĂ **32**

3.1. Caracteristica grupei II analitice de cationi 32
3.2. Reacţiile analitice comune şi selective ale cationilor din grupa II analitică 32
3.3. Reacţiile analitice de identificare ale cationilor din grupa II analitică 38
  3.3.1. Reacţiile de identificare ale cationului de argint (Ag^+) 38
  3.3.2. Reacţiile de identificare ale cationului de mercur (I) (Hg_2^{2+}) 40
  3.3.3. Reacţiile de identificare ale cationului de plumb (Pb^{2+}) 42
3.4. Analiza amestecului de cationi din grupa II analitică 43
3.5. Lucrare de laborator 45
3.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții 46

4. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA III ANALITICĂ **48**

4.1. Caracteristica grupei III analitice de cationi 48
4.2. Reacţiile analitice comune ale cationilor din grupa III analitică 48
4.3. Reacţiile analitice de identificare ale cationilor din grupa III analitică 49
  4.3.1. Reacţiile de identificare ale cationului de bariu (Ba^{2+}) 49
  4.3.2. Reacţiile de identificare ale cationului de stronţiu (Sr^{2+}) 51

4.3.3. Reacţiile de identificare ale cationului de calciu (Ca^{2+}) 51
4.4. Analiza amestecului de cationi din grupa III analitică 54
4.5. Lucrare de laborator 56
4.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții........................... 57
5. ANALIZA AMESTECULUI DE CATIONI DIN GRUPELE I - III ANALITICE 59
5.1. Mersul analizei amestecului de cationi din grupele I-III analitice (soluţia de analizat nu conţine precipitat) 59
5.2. Mersul analizei amestecului de cationi din grupele I-III analitice (soluţia de analizat conţine precipitat) 61
5.3. Lucrare de laborator 62
5.4. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții........................... 63
6. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA IV ANALITICĂ....................... 65
6.1. Caracteristica grupei IV analitice de cationi... 65
6.2. Reacţiile analitice comune și selective ale cationilor din grupa IV analitică 65
6.3. Reacţiile de identificare ale cationilor din grupa IV analitică 71
6.3.1. Reacţiile de identificare ale cationului de aluminiu (Al^{3+}).............. 71
6.3.2. Reacţiile de identificare ale cationului de staniu(II) (Sn^{2+})............. 74
6.3.3. Reacţiile de identificare ale cationului staniu (IV) (Sn (IV))........... 76
6.3.4. Reacţiile de identificare ale cationului de zinc (Zn^{2+})...................... 77
6.3.5. Reacţiile de identificare ale cationului de crom (Cr^{3+}).................... 80
6.3.6. Reacţiile de identificare ale cationului de arsen (III) (As (III)).. 82
6.3.7. Reacţiile de identificare ale cationului de arsen (V) (As(V)) 85
6.4. Analiza amestecului de cationi din grupa IV analitică (mersul analizei) 88
6.5. Lucrare de laborator 90
6.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții........................... 91
7. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA V ANALITICĂ 93
7.1. Caracteristica grupei V analitice de cationi 93
7.2. Reacţiile analitice comune și selective ale cationilor .... din grupa V analitică.. 93
7.3. Reacţiile de identificare ale cationilor din grupa V analitică.................... 97
7.3.1. Reacţiile de identificare ale cationului de fier (II) (Fe^{2+}) 97
7.3.2. Reacţiile de identificare ale cationului de fier (III) (Fe^{3+})................ 99
7.3.3. Reacţiile de identificare ale cationului de mangan (II) (Mn^{2+}) 100
7.3.4. Reacţiile de identificare ale cationului de bismut (Bi^{3+}) 102

7.3.5. Reacţiile de identificare ale cationului de magneziu (Mg^{2+}) 104
7.3.6. Reacţiile de identificare ale cationului de stibiu (Sb (III) şi Sb (V)) 106
7.4. Analiza amestecului de cationi din grupa V analitică (mersul analizei) 109
7.5. Lucrare de laborator 111
7.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții 111

8. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA VI ANALITICĂ 113
8.1. Caracteristica grupei VI analitice de cationi 113
8.2. Reacţiile analitice comune și selective ale cationilor din grupa VI analitică 113
8.3. Reacţiile de identificare ale cationilor din grupa VI analitică 116
8.3.1. Reacţiile de identificare ale cationului de cupru (Cu^{2+}) 116
8.3.2. Reacţiile de identificare ale cationului de mercur (II) (Hg^{2+}) 119
8.3.3. Reacţiile de identificare ale cationului de nichel (Ni^{2+}) 121
8.3.4. Reacţiile de identificare ale cationului de cobalt (Co^{2+}) 123
8.3.5. Reacţiile de identificare ale cationului de cadmiu (Cd^{2+}) 125
8.4. Analiza amestecului de cationi din grupa VI analitică (mersul analizei) 126
8.5. Lucrare de laborator 127
8.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții 128

9. ANALIZA AMESTECULUI DE CATIONI DIN GRUPELE IV-VI ANALITICE 130
9.1. Observaţii preliminare 130
9.2. Cercetări preliminare 130
9.3. Mersul analizei sistematice a amestecului de cationi din grupele IV-VI analitice 131
9.4. Lucrare de laborator 133
9.5. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții 133

ANALIZA ANIONILOR 135

10. CLASIFICAREA ANIONILOR. REACTIVI DE GRUPĂ 135

11. ANALIZA ANIONILOR DIN GRUPA I ANALITICĂ 136
11.1. Reacţiile de identificare ale sulfat anionului (SO_4^{2-}) 136
11.2. Reacţiile de identificare ale sulfit anionului (SO_3^{2-}) 137
11.3. Reacţiile de identificare ale tiosulfat anionului ($S_2O_3^{2-}$) 140
11.4. Reacţiile de identificare ale carbonat anionului (CO_3^{2-}) 143
11.5. Reacţiile de identificare ale oxalat anionului ($C_2O_4^{2-}$) 144
11.6. Reacţiile de identificare ale fosfat anionului (PO_4^{3-}) 145
11.7. Reacţiile de identificare ale tetraborat anionului ($B_4O_7^{2-}$) 147

11.8. Reacţiile de identificare ale arsenat anionului (AsO_4^{3-}) 149
11.9. Reacţiile de identificare ale cromat anionului (CrO_4^{2-}) 149
11.10. Reacţiile de identificare ale bromat anionului (BrO_3^-) 149
11.11. Lucrare de laborator 150
11.12. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciţii 150

12. ANALIZA ANIONILOR DIN GRUPA II ANALITICĂ 152
12.1. Reacţiile de identificare ale anionului clorură (Cl^-) 152
12.2. Reacţiile de identificare ale anionului bromură (Br^-) 154
12.3. Reacţiile de identificare ale anionului iodură (I^-) 155
12.4. Reacţiile de identificare ale anionului cianură (CN^-) 157
12.5. Reacţiile de identificare ale anionului tiocianură (SCN^-) 160
12.6. Reacţiile de identificare ale anionului sulfură (S^{2-}) 161
12.7. Reacţiile de identificare ale anionului iodat (IO_3^-) 163
12.8. Lucrare de laborator 164
12.9. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciţii 164

13. ANALIZA ANIONILOR DIN GRUPA III ANALITICĂ 165
13.1. Reacţiile de identificare ale nitrat (azotat) anionului (NO_3^-) 165
13.2. Reacţiile de identificare ale nitrit (azotit) anionului (NO_2^-) 168
13.3. Reacţiile de identificare ale acetat anionului (CH_3COO^-) 170
13.4. Lucrare de laborator 172
13.5. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciţii 172

14. ANALIZA AMESTECULUI DE ANIONI DIN GRUPELE I - III ANALITICE 173
14.1. Încercări preliminare 173
14.2. Identificarea anionilor 175
14.3. Lucrare de laborator 180
14.4. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciţii 180

15. ANALIZA UNUI AMESTEC DE SUBSTANŢE SOLIDE 182
15.1. Pregătirea substanţei pentru analiză și luarea probei 182
15.2. Analiza preliminară 182
15.3. Dizolvarea substanţei de analizat 188
15.4. Analiza cationilor 191
15.5. Analiza anionilor 191
15.6. Lucrare de laborator 191
15.7. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciţii 200

Anexa 1 203

Anexa 2 204

BIBLIOGRAFIE 208

PREFAȚĂ

Chimia analitică este știința despre metodele și procedeele de determinare calitativă și cantitativă a compoziției chimice a substanțelor sau a amestecurilor lor. Ea se împarte în două părți – analiza calitativă și analiza cantitativă. Analiza calitativă permite să se stabilească, din ce fel de elemente chimice, grupe de atomi, ioni sau molecule este formată substanța de analizat sau amestecul de substanțe. Rolul analizei cantitative este de a stabili relațiile cantitative ale părților componente ale compusului dat sau a unui amestec de substanțe. Cercetarea compoziției chimice a substanțelor începe întotdeauna cu analiza calitativă, deoarece alegerea justă a metodelor de analiză cantitativă depinde de compoziția calitativă a substanțelor de analizat. Prin urmare analiza calitaivă precedă analiza cantitativă. Deosebim metode de analiză chimică și instrumentală (fizice și fizico-chimice).

Manualul în cauză include materialul didactic necesar pentru însușirea metodelor chimice de analiză calitativă. Se are în vedere, în primul rănd metodele de identificare și izolare a substanțelor anorganice. Metodele de analiză chimică a substanțelor organice sunt studiate în cursul de chimie organică și în cursul special „Metode fizico-chimice de analiză”.

Chimia analitică (calitativă și cantitativă) are o importanță științifică și practică extrem de mare. Menționăm în primul rînd rolul foarte mare în dezvoltarea a însăși științei chimice (descoperirea elementelor chimice noi, argumentarea legilor de bază ale chimiei, stabilirea formulelor chimice a diferitor compuși etc.)

În prezent orice produs alimentar, farmaceutic etc. și însuși procesul de producție se controlează cu ajutorul analizei chimice (control chimico-analitic). Metodele de analiză chimică se aplică pe larg în laborartoarele farmaceutice, fiziologice și biochimice la determinarea compoziției chimice ale diferitor organe, țeseturi, substanțe medicamentoase, cât și la studierea schimbului de substanțe în organismiul omului. În medicină pe baza analizei chimice a urinei, conținutului stomacului, sângelui se obțin date care ușurează diagnosticarea bolilor și dau posibilitatea de a urmări evoluția lor.

Recent în majoritatea universităților care au în program studierea chimiei analitice calitative, metodele chimice de analiză calitativă a substanțelor anorganice se studiază luând la bază sistemul acido-bazic de analiză a cationilor. În limba română lipsește un manual de acest fel.

Sperăm că prezentul manual ”Chimie analitică calitativă” va fi de folos atât studenților facultății Farmacie, cât și pentru cei de la alte facultăți de la alte universități unde se studiază chimia analitică calitativă.

1. GENERALITĂŢI

1.1. Reacţii analitice și reactivi analitici

Pentru identificarea substanţelor din orice sistem chimic, este necesar ca acestea sau părţile lor componente să manifeste proprietăţi chimice, sau fizice, prin care ionii sau substanţele se deosebesc.

Printre proprietăţile fizice și chimice ale substanţelor cele mai importante, din punct de vedere analitic, sunt: solubilitatea în anumiţi solvenţi, culoarea combinaţiilor, mirosul, sublimarea etc. Astfel de proprietăţi se numesc **proprietăţi analitice**. Aceste însușiri analitice sunt utilizate nu numai la identificarea, ci și la separarea substanţelor de analizat.

În cazul când substanţa de analizat nu posedă asemenea însușiri analitice, se efectuează o reacţie chimică a unui reactiv cu substanţa dată sau componenţii ei, în urma căreia se obţin produse cu anumite însușiri analitice (de exemplu: un gaz cu miros caracteristic sau de anumită culoare, un precipitat, o combinaţie complexă colorată etc.). Astfel de reacţii chimice se numesc **reacţii analitice**. Deci, reacţii analitice sunt reacţiile chimice însoţite de producerea anumitor efecte analitice (formare de precipitat, schimbarea culorii, eliminarea de gaz etc.), iar substanţele chimice care provoacă aceste reacţii se numesc **reactivi analitici**.

În funcţie de modul de executare, reacţiile analitice se împart în două grupe mari:

- reacţii efectuate pe cale uscată;
- reacţii efectuate pe cale umedă sau în soluţii.

Reacţiile pe cale uscată se execută cu substanţa solidă de analizat care se supune la diferite încercări: se încălzește, se topește cu alte substanţe, se calcinează pe cărbune etc. De exemplu, dacă substanţa dată colorează flacăra incoloră a becului de gaz într-o culoare galbenă-aprins, atunci aceasta indică prezenta sodiului în substanţa de analizat. Dacă la topirea substanţei de analizat cu borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) se obţine o bilă sticloasă, de culoare verde, atunci aceasta indică prezenţa cromului în substanţa de analizat. Din reacţii pe cale uscată mai fac parte:

- reacţiile ce au loc la pisarea substanţelor de analizat cu reactivi solizi (reacţia propusă de savantul rus F. Flaviţki):

$$\underset{\text{cristale albe}}{NH_4SCN} + \underset{\text{cristale roz}}{CoSO_4} = \underset{\text{cristale albastre}}{(NH_4)_2[Co(SCN)_4]} + (NH_4)_2SO_4$$

- reacţiile de descompunere sau sublimare (la încălzirea unui amestec de azotat de mercur (II) cu carbonat de sodiu are loc descompunerea sării de mercur și pe pereţii reci ai eprubetei se depun picături mici de mercur metalic):

$$2\,Hg(NO_3)_2 + 2Na_2CO_3 \xrightarrow{t^0} 2Hg\downarrow + 4NaNO_3 + 2CO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Reacţiile pe cale uscată în analiza calitativă se utilizează mai des pentru încercările preliminare ale substanţelor.

Reacţiile pe cale umedă se efectuează în soluţii. Aceste reacţii pot fi reacţii acido-bazice, redox, de precipitare, cu formare de complecși etc. Ele sunt cel mai frecvent utilizate în analiza chimică calitativă. Substanţa de analizat la început se dizolvă într-un solvent potrivit, iar apoi soluţia obţinută se tratează cu soluţii de reactivi respectivi. În calitate de solvenţi sunt folosiţi de obicei apa distilată și acizii (HCl, HNO_3 etc.), mai rar alte lichide ca apa regală (un amestec din 3 volume de acid clorhidric concentrat și 1 volum de acid azotic concentrat), soluţii de baze alcaline etc.

Majoritatea substanţelor anorganice în soluţii disociază în ioni. Prin urmare, reacţiile lor cu reactivii analitici sunt reacţii dintre ioni și deci, în urma analizei, se identifică nu elementele ca atare, ci ionii.

Deosebim:

- reactivi specifici (respectiv reacţii specifice);
- reactivi selectivi (respectiv reacţii selective);
- reactivi comuni (respectiv reacţii comune).

Reactivii specifici se utilizează pentru identificarea unor ioni în prezenţa altora. De exemplu, la acţiunea unei baze alcaline cu o soluţie a unei sări de amoniu se elimină un gaz cu miros caracteristic:

$$NH_4^+ + OH^- \xrightarrow{t^0} NH_3\uparrow + H_2O$$

Prezenţa altor cationi nu poate duce la obţinerea aceluiași efect analitic. Deci, baza alcalină este un reactiv specific pentru cationul de amoniu, iar reacţia respectivă este reacţie specifică pentru identificarea lui.

Reactivii selectivi, în anumite condiţii, reacţionează cu un număr limitat de ioni (componenţi), dând produși asemănători. Exemple: iodurile alcaline sunt reactivii selectivi pentru cationii Ag^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+} și Bi^{3+}

(în toate cazurile se formează precipitate, însă cu însușiri analitice diferite); acidul clorhidric reprezintă un reactiv selectiv pentru cationii Ag^+, Hg_2^{2+} și Pb^{2+} (se formează precipitate, însă cu proprietăţi diferite). Reactivii selectivi se utilizează atât pentru identificarea, cât și pentru separarea componenţilor.

Reactivii comuni reacţionează cu un număr mare de ioni, dând produși asemănători. Exemple: bazele alcaline (reactivi comuni pentru o multitudine de cationi ce se sedimentează în formă de hidroxizi), carbonaţii alcalini, fosfaţii alcalini etc. Reactivii comuni sunt utilizaţi mai des pentru separare.

Reactivii selectivi sau comuni care se utilizează pentru separarea unei grupe analitice de ioni în cadrul unei metode concrete de analiză sistematică a amestecului de ioni sunt numiţi **reactivi de grupă**. Exemple: H_2S, $(NH_4)_2CO_3$ în metoda sulfhidrică; HCl, H_2SO_4, NaOH în metoda acido-bazică.

Reacţiile analitice (specifice, selective și unele comune) care se utilizează pentru identificarea ionilor se numesc **reacţii de identificare**, iar acele reacţii care sunt recomandate de Farmacopeea de Stat pentru identificarea ionilor din substanţe medicamentoase sunt numite **reacţii farmacopeice**.

1.2. Condiţiile de efectuare și sensibilitatea reacţiilor analitice

Orice reacţie chimică poate să decurgă în anumite condiţii, și anume: condiţii de mediu (acid, bazic, neutru), condiţii de temperatură (unele reacţii trebuie efectuate la rece, iar altele la cald), în prezenta unor reactivi care favorizează decurgerea reacţiei în direcţia dorită etc.

Reacţiile folosite în analiză trebuie să fie sensibile. Cu cât este mai mică cantitatea de substanţă de analizat care poate fi identificată cu reactivul dat, cu atât este mai sensibilă reacţia respectivă. Cantitativ sensibilitatea unei reacţii analitice se caracterizează prin mai multe noţiuni:

- limita de recunoaștere (sau de identificare) $\mathbf{L_r}$, µg;
- concentraţia limită $\mathbf{C_{lim}}$, g/ml;
- diluţia limită $\boldsymbol{W}$, ml;
- indicele de sensibilitate ***pD***.

Limita de recunoaștere este masa minimă de substanţă (ion), care mai poate fi identificată cu reactivul dat în condiţii determinate de natura reacţiei date.

Concentraţia limită este cea mai mică concentraţie a componentei de analizat, la care reacţia dată mai poate avea un rezultat pozitiv și reprezintă raportul dintre o unitate de masă (1 g) de substanţă de analizat și masa, g, sau volumul, ml, solventului. De exemplu: C_{lim} = 1:10000 înseamnă că 1 g de substanţă se află în 10000 ml apă.

Diluţia limită este volumul de soluţie apoasă care conţine 1 g de substanţă de analizat.

Matematic noţiunile indicate mai sus sunt legate între ele prin relaţia:

$$\mathrm{L_r = C_{lim} \cdot V_{min} \cdot 10^6 = \frac{1}{W} \cdot V_{min} \cdot 10^6}$$

unde V_{min} este volumul minimal al soluţiei de analizat (mai des volumul unei picături), ml.

Indicele de sensibilitate este legat cu concentraţia limită și diluţia limită astfel:

$$pD = -lgC_{lim} = -lg\frac{1}{W} = lgW$$

1.3. Analiza fracţionată și analiza sistematică

Analiza calitativă a substanţelor anorganice poate fi efectuată cu ajutorul metodelor de analiză fracţionată și sistematică.

Esenţa metodei de analiză fracţionată constă în identificarea ionilor cu ajutorul reacţiilor specifice în probe separate ale soluţiei de analizat în orice succesiune. Analiza fracţionată înlesnește detectarea ionului dat în prezenţa altora. Pentru aceasta se folosesc reactivi specifici foarte sensibili. Asemenea reacţii specifice în practica de analiză calitativă sunt limitate. De aceea, în cele mai multe cazuri, ionii dintr-un amestec se identifică prin metoda sistematică.

Efectuarea reacţiilor analitice într-o anumită succesiune, astfel încât identificarea fiecărui ion să fie precedată de înlăturarea tuturor ionilor care împiedică această identificare, se numește **analiză sistematică**.

Principiul acestei metode constă în separarea din amestecul de analizat, cu ajutorul reactivilor comuni sau selectivi, a anumitor grupe de ioni, care, la rândul lor, se separă în grupe și mai mici, până când vom obţine ioni complet separaţi sau așa grupe mici de ioni, unde identificarea fiecărui ion cu ajutorul reacţiilor corespunzătoare nu este împiedicată.

1.4. Macro-, micro-, semimicro- și ultramicroanaliză

În funcţie de cantitatea de substanţă luată pentru analiză deosebim următoarele metode:

- macroanaliza,
- microanaliza,
- semimicroanaliza,
- ultramicroanaliza.

În **macroanaliză (gram-metodă)** pentru cercetare se iau 0,5-1 g de substanţă solidă, în 10-15 ml soluţie. Reacţiile analitice se efectuează în eprubete și se lucrează cu 1-2 ml de soluţie. În **microanaliză (miligram-metodă)** pentru cercetare se iau 0,001-0,01 g de substanţă solidă în 0,1-0,5 ml soluţie. In acest caz sunt folosite reacţiile sensibile și se execută pe o hârtie de filtru, sticlă port-obiect sau placă de porţelan, luând câte 1-2 picături de soluţie a substanţei de analizat și de reactiv corespunzător. Această metodă, numită **metoda de picurare**, a fost propusă de savantul rus N. Tananaev. Rezultatul analizei se stabilește după culoarea petei pe hârtie de filtru și după caracterul coloraţiei soluţiei sau precipitatului obţinut pe placă. Adesea cristalele obţinute pe sticla port-obiect se examinează la microscop. Forma cristalelor indică prezenta ionului dat în soluţia de analizat. Această variantă a microanalizei se numește **metoda microcristaloscopică**.

Semimicroanaliza (centigram-metoda) ocupă un loc intermediar între macro- și microanaliză. Pentru cercetare se iau de 10-20 ori mai puţină substanţă (0,01-0,1 g) decât în macroanaliză. Se folosesc aceleași reacţii analitice ca și în macroanaliză, dar acestea se efectuează în eprubete mai mici.

În **ultramicroanaliză** pentru cercetare se iau mai puţin de 1 mg de substanţă solidă sau un volum de soluţie mai mic de 10^{-3} ml. In acest caz se folosesc dispozitive speciale, operaţiile se urmăresc deseori prin lupă sau la microscop.

În lucrările de laborator mai des se utilizează semimicroanaliza și microanaliza.

1.5. Tehnica efectuării operaţiilor de bază în analiza chimică calitativă

Încălzirea. Încălzirea eprubetelor cu soluţie **direct în flacăra becului de gaz este interzisă**. Dacă reacţia decurge la încălzire, atunci eprubeta cu soluţie (sau cu soluţie și precipitat) se introduce într-o baie de apă.

Evaporarea. Evaporarea cu scopul concentrării sau până la obţinerea unui reziduu uscat se efectuează într-o ceașcă de porţelan pe o baie de nisip sub nișă. Numai după răcire restul solid se trece din ceașcă în eprubetă, spălând ceașca cu o cantitate minimă de apă sau acid.

Sedimentarea. La efectuarea procesului de sedimentare volumul iniţial al soluţiei din eprubete nu trebuie să fie mai mare de 2 ml. Se creează condiţiile necesare (aciditate, reactiv de mascare, temperatură) și apoi se adaugă cu picătura reactivul de sedimentare, amestecând conţinutul eprubetei cu o baghetă de sticlă. Dacă se are ca scop separarea și înlăturarea ionilor, atunci numaidecât se verifică plenitudinea sedimentării. Pentru aceasta, după centrifugare, la soluţia limpede care se găsește deasupra precipitatului, numită centrifugat, se adaugă atent cu pipeta 1-2 picături reactiv de sedimentare. Dacă soluţia rămâne limpede, atunci sedimentarea e completă; dacă însă centrifugatul se tulbură, atunci se repetă procesul de sedimentare și după centrifugare iar se verifică plenitudinea sedimentării. Precipitatul și centrifugatul, după separare, se studiază aparte.

Centrifugarea. Pentru a separa precipitatul format de soluţie, în semimicrometoda de analiză se folosește centrifugarea, care se bazează pe accelerarea sedimentării particulelor fazei solide sub influenta forţei centrifuge ce se dezvoltă la rotirea rapidă a centrifugei. În duliile centrifugei electrice se instalează două eprubete de centrifugare. În una se găsește soluţia de analizat, iar în cealaltă apă (în calitate de contragreutate). Centrifuga se acoperă cu capacul și se conectează cu sursa de curent electric. Peste 2-3 min centrifuga se deconectează și **numai după oprirea ei completă** se ia capacul și se scot eprubetele. Soluţia limpede (centrifugatul) se separă de precipitat cu ajutorul unei pipete, iar precipitatul se spală și apoi se analizează.

Spălarea precipitatului se efectuează în vederea înlăturării impurităţilor reţinute de precipitat din soluţia de analizat. În calitate de lichid de spălare de obicei se utilizează apa distilată (spălarea precipitatelor cristaline) sau soluţia unui electrolit-coagulator (spălarea precipitatelor amorfe). După separarea centrifugatului, la precipitat se adaugă 1-2 ml lichid de spălare (sau apă), se agită cu o baghetă, se centrifughează iarăși și se separă. Spălarea precipitatului se repetă de câteva ori. Pentru a analiza precipitatul separat, el se dizolvă într-o cantitate cât mai mic posibilă de agent de dizolvare (mai des soluţia unui acid).

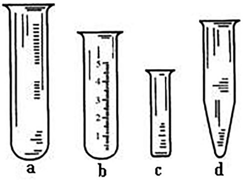


Fig. 1. **Eprubete: a, b, c - cilindrice; d – conică (de centrifugare)**

În analiza cationilor şi anionilor anorganici, cel mai des sunt utilizate reacții care decurg în soluții apoase între ionii determinați și reactiv. În acest caz, în funcţie de tehnica de reacție deosebim reacțiile in eprubetă, reacţiile de picurare și reacțiile microcristaloscopice.

Când se efectuează reacția într-o eprubetă, se adaugă câteva picături de substanțe care reacționează și se observă efectul extern al reacției. Dacă este necesar, amestecul se agită prin mișcarea ușoară a eprubetei sau cu ajutorul unei baghete de sticlă. În analiza chimică se folosesc eprubete cilindrice sau conice (de centrifugare) (*fig. 1*), spălate bine cu apă de la robinet, folosind detergent, și clătite cu o cantitate mică (1-2 ml) de apă distilată.

Efectuarea reacţiilor microcristaloscopice. Pe o lamelă de sticlă (sticlă port-obiect) se ia o picătură de soluţie de analizat și se adaugă o picătură de soluţie sau un cristal mic de reactiv. Peste un timp oarecare apar cristale de o anumită culoare și formă. Mai cu seamă este caracteristică forma cristalelor. Exemple: ionul de potasiu formează cu reactivul $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ cristale cubice negre; ionul de sodiu formează cu reactivul $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ cristale octaedrice, sau tetraedrice. Pentru examinarea formei cristalelor se folosește microscopul.

Efectuarea reacţiilor de picurare. Se efectuează ca și reacţiile microcristaloscopice, însă în calitate de port-obiect se utilizează plăci speciale de porţelan cu adâncituri sau hârtie de filtru. Efectul analitic - formarea unei substanţe colorate.

1.6. Clasificarea analitică a cationilor

Metoda sistematică de analiză a cationilor presupune separarea tuturor cationilor în grupe după comportarea lor faţă de unii reactivi comuni sau selectivi, care în acest caz se numesc reactivi de grupă. Cu ajutorul reactivilor de grupă dintr-o soluţie ce conţine un număr mare de cationi, aceștia pot fi separaţi sub formă de grupe, numite grupe analitice de cationi. Grupa analitică a cationilor este o astfel de grupă care în anumite condiţii se separă (prin precipitare, dizolvare, complexare etc.) din amestecul comun cu ajutorul reactivului de grupă.

În dependenţă de faptul care reactivi de grupă se folosesc în analiza sistematică a amestecului de cationi, au fost elaborate mai multe clasificări ale cationilor (sulfhidrică, amoniacalo-fosfată, acido-bazică etc.).

Clasificarea cationilor pe grupe, adoptată în prezenta lucrare se bazează pe utilizarea următorilor reactivi de grupă: acidul clorhidric, acidul sulfuric, baza alcalină, soluţia amoniacală și alte substanţe cu proprietăţi de bază sau acid. Astfel de clasificare se numește clasificare acido-bazică a cationilor, conform căreia toţi cationii se repartizează în șase grupe analitice.

Grupa I: K^+, Na^+, Li^+, NH_4^+ şi a. Această grupă de cationi nu are reactiv de grupă.

Grupa II: Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+} şi a. Reactivul de grupă este soluţia diluată de acid clorhidric. Clorurile acestor cationi sunt insolubile în apă şi acizi.

Grupa III: Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} şi a. Reactivul de grupă este soluţia diluată de acid sulfuric. Sulfaţii acestor cationi sunt insolubili în apă, acid și bază.

Grupa IV: Al^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Sn(IV), As(III), As(V) şi a. Reactivul de grupă este un exces de hidroxid de sodiu (soluţia cu concentraţia de 4 mol/l). Hidroxizii acestor cationi sunt solubili în exces de bază alcalină, formând hidroxocomplecși (fenomenul de amfoteritate).

Grupa V: Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Sb(III), Sb(V), Mg^{2+} şi a. Reactivul de grupă este un exces de bază alcalină sau de soluţie amoniacală concentrată. Hidroxizii acestor cationi sunt insolubili în exces de bază alcalină și de amoniac.

Grupa VI: Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} şi a. Reactivul de grupă este un exces de soluţie amoniacală concentrată. Hidroxizii acestor cationi sunt solubili în exces de amoniac.

1.7. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Găsiți răspunsul la următoarele subiecte:

1. În ce constă esența analizei calitative?
2. Ce proprietăți fizice sau chimice se utilizează pentru identificarea substanțelor?
3. Pe ce se bazează metodele de analiză chimică?
4. Clasificați metodele de analiză calitativă în funcție de masa substanței de analizat.

5. Cum se numesc metodele de analiză calitativă dacă reacțiile sunt efectuate în soluții și dacă reactivii sunt în stare solidă?
6. Ce tipuri de reacții sunt utilizate în analiza chimică?
7. Ce se numeşte efect analitic?
8. Ce prezintă reactivii (reacțiile) comuni, selectivi și specifici? Dați exemple.
9. Ce este limită de recunoaştere?
10. Enumerați modalitățile de creștere a sensibilității reacției.
11. Care sunt bazele metodelor de analiză fracționată și sistematică?
12. Explicați esența reacțiilor microcristaloscopice.
13. Pentru ce se utilizează centrifugarea? Cum se numește soluția limpede deasupra precipitatului după această operație?
14. De ce se efectuează testul pentru verificarea plenitudinii sedimentării? Care este tehnica acestei operațiuni?

ANALIZA CATIONILOR

2. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA I ANALITICĂ

2.1. Caracteristica primei grupe analitice

Grupa I analitică cuprinde cationii de potasiu K^+, sodiu Na^+, litiu Li^+, amoniu NH_4^+, ş.a. Majoritatea compuşilor cationilor din grupa I analitică sunt solubili în apă. Un reactiv comun cu ajutorul căruia s-ar putea sedimenta şi separa cationii grupei I analitice nu există. Hidroxizii de potasiu, sodiu şi litiu sunt baze tari. Sărurile de potasiu, sodiu şi litiu ale acizilor slabi hidrolizează în apă şi soluţiile lor au un mediu bazic, iar sărurile acestor cationi ai acizilor tari nu hidrolizează în apă şi soluţiile lor sunt neutre. Sărurile de amoniu ale acizilor tari hidrolizează în apă şi soluţiile lor posedă un mediu acid. Spre deosebire de sărurile de potasiu, sodiu şi litiu sărurile de amoniu se descompun la temperaturi înalte. Această proprietate a sărurilor de amoniu se utilizează la analiza chimică pentru înlăturarea lor din amestecul de analizat.

2.2. Reacţiile de identificare ale cationului de potasiu (K^+)

Potasiul este un element cu rol fundamental pentru organism, deoarece intervine în toate procesele metabolice şi ajută la buna funcţionare a muşchiului cardiac, precum şi a creierului. Conținutul total de potasiu din organismul unui adult de 70 kg este de 150 g. Potasiul joacă un rol important în conducerea nervoasă, contracția musculară, echilibrul acido-bazic, presiunea osmotică, anabolismul proteic și formarea glicogenului. De asemenea, un nivel optim de potasiu menține concentrația optima si funcțiile fiziologice ale magneziului.

Substanţele medicamentoase care conţin potasiu şi pot fi analizate calitativ utilizând reacţiile de identificare a cationului de potasiu sunt: KCl, KBr, KI, K_2CO_3, CH_3COOK, aspartat de potasiu și a.

2.2.1. Reacţia cu hidrogenotartratul de sodiu $NaHC_4H_4O_6$ *(farmacopeică)*

Această sare formează cu sărurile solubile ale cationului de potasiu un precipitat alb cristalin, solubil în apă fierbinte, acizi minerali și baze alcaline, dar insolubil în acid acetic.

$$KCl + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6 \downarrow + NaCl$$

sau în forma ionică:

$$K^+ + HC_4H_4O_6^- = KHC_4H_4O_6 \downarrow$$

Efectuarea reacţiei. Într-o eprubetă conică se introduc 4-5 picături de soluţie a unei sări de potasiu și același volum de soluţie de reactiv. Pereţii interiori ai eprubetei se freacă cu o baghetă de sticlă, răcind, în același timp, eprubeta cu apa din robinet. Se observă formarea precipitatului alb.

Condiţiile de efectuare a reacţiei: a) pH = 5-7; b) la rece; c) lipsa cationului NH_4^+ și a cationilor din grupele analitice superioare (de regulă ei formează precipitate cu același aspect analitic); d) concentraţia suficientă a ionilor de potasiu în soluţia de analizat.

2.2.2. Reacţia cu acidul tartric $H_2C_4H_4O_6$

$$KCl + H_2C_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6 \downarrow + HCl$$

sau în forma ionică:

$$K^+ + H_2C_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6 \downarrow + H^+$$

Modul și condiţiile de efectuare a reacţiei sunt aceleași ca și în cazul reacţiei cu hidrogenotartratul de sodiu. Dar, deoarece în urma acestei reacţii se obţin acizi minerali, care pot dizolva precipitatul, reacţia se efectuează în prezenţa acetatului de sodiu. Astfel acizii minerali se înlocuiesc cu acidul acetic:

$$H^+ + CH_3COO^- = CH_3COOH$$

2.2.3. Reacţia cu hexanitrocobaltatul (III) de sodiu $Na_3[Co(NO_2)_6]$ *(farmacopeică)*

Hexanitrocobaltatul (III) de sodiu în soluţie neutră sau puţin acidă formează cu ionul de potasiu un precipitat galben cristalin al sării duble $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:

$$Na_3[Co(NO_2)_6] + 2KCl = K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow + 2NaCl$$

sau în formă ionică:

$$[Co(NO_2)_6]^{3-} + Na^+ + 2K^+ = K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$$

Condiţiile de efectuare a reacţiei: a) pH = 4-7. În nici un caz pH-ul nu trebuie să depășească valoarea 7, fiindcă în mediu bazic reactivul reacţionează cu ionii de hidroxid, formând un precipitat brun $Co(OH)_3$:

$$[Co(NO_2)_6]^{3-} + 3OH^- = Co(OH)_3 \downarrow + 6NO_2^-$$

b) lipsa cationului NH_4^+ și a cationilor din grupele analitice superioare; c) de utilizat reactivul proaspăt preparat, deoarece cu timpul acesta se descompune; d) pereţii eprubetei se freacă cu o baghetă de sticlă (astfel se reţine formarea soluţiilor suprasaturate).

Această reacţie de identificare a ionilor K^+ este mai sensibilă decât reacţia cu hidrogenotartratul de sodiu sau acidul tartric.

2.2.4. Reacţia microcristaloscopică cu hexanitrocupruatul (II) de sodiu și plumb $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$

Acest reactiv numit hexanitrocupruatul(II) de sodiu și plumb, în mediu neutru, formează cu sărurile de potasiu cristale caracteristice de culoare neagră și forma cubică (*fig.2*):

$$Na_2Pb[Cu(NO_2)_6] + 2KCl = K_2Pb[Cu(NO_2)_6] \downarrow + 2NaCl$$

sau în forma ionică:

$$[Cu(NO_2)_6]^{4-} + Pb^{2+} + 2K^+ = K_2Pb[Cu(NO_2)_6] \downarrow$$

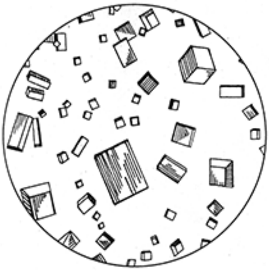


Fig. 2 **Cristale cubice de $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$**

Efectuarea reacţiei. Pe o sticlă port-obiect se aplică o picătură de soluţie de analizat și se evaporizează aproape până la sec pe capacul unei băi de apă. Alături de această picătură se aplică o picătură de soluţie de reactiv. Cu ajutorul unei baghete de sticlă reactivul se amestecă cu reziduul uscat. Peste 2-3 minute cristalele formate se cercetează la microscop.

Condiţiile de efectuare a reacţiei: a) pH = 7; b) la rece; c) lipsa cationului NH_4^+ , care formează analogic cu reactivul menţionat cristale negre.

2.2.5. Reacţia de colorare a flăcării *(farmacopeică)*

Sărurile de potasiu, introduse pe o sârmă de platină în flacăra incoloră a unui bec de gaz, colorează această flacără în violet. Prezenţa doar a unor urme neînsemnate de sodiu (care colorează flacăra în galben) maschează culoarea violetă. Se recomandă ca flacăra să fie privită printr-o sticlă albastră (sau printr-o soluţie de indigo), care reţine razele galbene ale sodiului.

Efectuarea reacţiei. O sârmă subţire de platină, sudată într-o baghetă de sticlă şi cu capătul îndoit sub formă de ureche se introduce într-o soluţie concentrată de HCl şi apoi în zona oxidantă a flăcării becului de gaz. Sârma se căleşte până când coloraţia dispare (în aşa fel ea se curăţă de impurităţi). Apoi sârma încălzită se atinge de praful mărunt al unei sări de potasiu sau se înmoaie în soluţia sării de potasiu şi se introduce în zona inferioară a flăcării. Se observă schimbarea culorii flăcării în violet. Sârma de platină poate fi înlocuită cu un beţişor de grafit sau oxid de magneziu.

2.3. Reacţiile de identificare ale cationului de sodiu (Na^+)

Sodiul este unul dintre elementele cele mai abundente din corpul uman. La un adult, în organism există 92 de grame de sodiu, distribuite în sânge (40% din totalul sodiului din organism se află în lichidul extracelular), în țesutul osos, în țesutul conjunctiv și în cel cartilaginos. Sodiul joacă o varietate de roluri fundamentale în organism. Este esențial pentru echilibrul fluidelor, reglarea corespunzătoare a echilibrului acido-bazic al corpului, și este un mecanism activ de transport. Sodiul, alături de potasiul, este responsabil pentru echilibrarea stimulării nervoase și a contracției musculare.

Substanţele medicamentoase care conţin sodiu şi pot fi analizate calitativ utilizând reacţiile de identificare a cationului de sodiu sunt: NaCl, NaBr, NaI, Na_2SO_4, $NaNO_2$, $NaHCO_3$, $Na_2S_2O_3$, $Na_2B_4O_7$, Na_2HPO_4, C_6H_5COONa (benzoatul de sodiu), $C_6H_4(OH)COONa$ (salicilatul de sodiu) și a.

2.3.1. Reacţia cu hexahidroxostibiatul (V) de potasiu $K[Sb(OH)_6]$

În mediul neutru sau slab bazic acest reactiv formează cu ionul de sodiu precipitat alb cristalin:

$$NaCl + K[Sb(OH)_6] = Na[Sb(OH)_6] \downarrow + KCl$$

sau în formă ionică:

$$Na^+ + [Sb(OH)_6]^- = Na[Sb(OH)_6] \downarrow$$

Condiţiile de efectuare a reacţiei: a) concentraţia suficientă a ionului Na^+ (reacţia este puţin sensibilă); b) la rece; c) pereţii eprubetei se freacă cu o baghetă de sticlă; d) mediu neutru sau slab bazic, în nici un caz soluţia de analizat nu trebuie să conţină acizi liberi, deoarece aceştia descompun reactivul, formând un precipitat alb amorf al acidului metastibic:

$$K[Sb(OH)_6] + HCl = H[Sb(OH)_6] + KCl$$

$$H[Sb(OH)_6] = HSbO_3 \downarrow + 3H_2O$$

e) lipsa în soluţia de analizat a ionilor de amoniu, litiu şi a cationilor din grupele analitice superioare. Sărurile de amoniu conduc la formarea acidului $HSbO_3$ (precipitat alb amorf), iar ceilalţi cationi formează precipitate, de exemplu $Li[Sb(OH)_6]$.

2.3.2. Reacţia microcristaloscopică cu acetatul dublu de zinc şi uranil $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ *(farmacopeică)*

Acest reactiv în mediul neutru sau în prezenţa acidului acetic formează cu ionii de sodiu un precipitat cristalin verde-gălbui de acetat de zinc, uranil şi sodiu. Forma cristalelor este tetraedrică sau octaedrică (*fig. 3*).

$$NaCl + Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8 + CH_3COOH + 9H_2O \\ = NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O \downarrow + HCl$$

sau în forma ionică:

$$Na^+ + Zn^{2+} + 3UO_2^{2+} + 8CH_3COO^- + CH_3COOH + 9H_2O \\ = NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O \downarrow + H^+$$

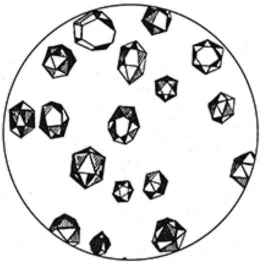


Fig. 3. **Cristalele** $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$

Efectuarea reacţiei. Pe un port-obiect se aplică o picătură de sare de sodiu, se vaporizează până la uscat, alături se lasă o picătură de reactiv, care se uneşte cu reziduul cu ajutorul unei baghete de sticlă. Peste câteva minute la microscop se observă cristalele obţinute.

Această reacţie este specifică şi mai sensibilă decât prima. Cationii primei grupe analitice şi o mare parte din cationii grupelor superioare (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+} etc.) nu împiedică identificării ionului Na^+ cu ajutorul reactivului menţionat, dacă concentraţia ionilor străini nu este prea mare.

2.3.3. Reacţia de colorare a flăcării (*farmacopeică*)

Sărurile de sodiu colorează flacăra incoloră a becului de gaz în galben. Reacţia este foarte caracteristică şi sensibilă.

2.4. Reacţiile de identificare ale cationului de litiu (Li^+)

Litiul este un element care lipsește din organismul uman in mod normal. Este utilizat in tratamentul fazelor maniacale si depresive de tulburare bipolara, precum si in tulburarea depresiva unipolara pentru a preveni episoadele depresive viitoare.

Substanţele medicamentoase care conţin litiu şi pot fi analizate calitativ utilizând reacţiile de identificare a cationului de litiu sunt: Li_2CO_3, citratul de litiu, nicotinatul de litiu etc.

2.4.1. Reacţia cu fluorură de amoniu NH_4F

Fluorura de amoniu formează cu sărurile de litiu un precipitat alb amorf:

$$NH_4F + LiCl = LiF \downarrow + NH_4Cl$$

sau în forma ionică:

$$Li^+ + F^- = LiF \downarrow$$

Condiţiile de efectuare a reacţiei: a) mediu alcalin; b) prezenţa amoniacului; c) pH = 9-10; d) amestecul se încălzeşte; e) lipsa cationilor grupelor superioare.

Această reacţie se utilizează atât pentru identificarea, cât şi pentru separarea ionului Li^+ de ceilalţi cationi din grupa I analitică.

2.4.2. Reacţia cu hidrogenofosfatul de sodiu Na_2HPO_4

Hidrogenofosfaţii în mediu alcalin (pH >10) formează cu sărurile solubile de litiu un precipitat alb:

$$Na_2HPO_4 + 3LiCl + NaOH = Li_3PO_4\downarrow + H_2O + 3NaCl$$

sau în formă ionică:

$$HPO_4^{2-} + 3Li^+ + OH^- = Li_3PO_4\downarrow + H_2O$$

Cationii grupelor analitice superioare împiedică identificarea ionului Li^+ cu acest reactiv.

2.4.3. Reacţia cu carbonatul de sodiu (sau potasiu) Na_2CO_3 (K_2CO_3)

Ionul Li^+ formează precipitat alb Li_2CO_3 cu reactivii menţionaţi:

$$2LiCl + Na_2CO_3 = Li_2CO_3\downarrow + 2NaCl$$

$$2Li^+ + CO_3^{2-} = Li_2CO_3\downarrow$$

Carbonatul de litiu este relativ solubil în apă. De aceea precipitatul se formează numai din soluţii concentrate în mediu bazic. Majoritatea cationilor din alte grupe analitice de asemenea sunt sedimentaţi cu aceşti reactivi.

2.4.4. Reacţia de colorare a flăcării

Sărurile de litiu colorează flacăra incoloră a becului de gaz în roşu-carmin. La prezenţa sărurilor de sodiu flacăra trebuie privită printr-o sticlă de cobalt (albastră) sau printr-o soluţie de indigo, opacă pentru razele galbene ale sodiului.

2.5. Reacţiile de identificare ale cationului de amoniu (NH_4^+)

Substanţele medicamentoase care conţin amoniu şi pot fi analizate calitativ utilizând reacţiile de identificare a cationului de amoniu sunt: NH_4Cl, NH_4I, NH_4Br și a. Clorura de amoniu este un diuretic slab, care atrage eliminarea unei cantităţi sporite de apă; se foloseşte şi pentru acidifierea urinei. Iodura de amoniu stimulează direct şi reflex secreţia bronhică, fiind indicată în bronşite cronice, astm bronhic.

2.5.1. Reacţia cu bazele alcaline *(farmacopeică)*

Bazele alcaline descompun la încălzire sărurile de amoniu cu degajare de amoniac:

$$NH_4Cl + NaOH \xrightarrow{t^o} NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$$

sau în forma ionică:

$$NH_4^+ + OH^- \xrightarrow{t^o} NH_3\uparrow + H_2O$$

Amoniacul degajat poate fi recunoscut: a) după mirosul caracteristic; b) după schimbarea culorii hârtiei indicatoare universale umezite cu apă (sau hârtiei roșii de turnesol umezite ce se înălbăstreşte la prezenţa amoniacului); c) după înnegrirea hârtiei de filtru umezite cu o soluţie de azotat de mercur(I).

Reacţia poate fi efectuată într-o eprubetă sau pe o sticlă de ceas. În ultimul caz se procedează astfel: de suprafaţa internă a unei sticle de ceas se lipeşte o fâşie de hârtie de turnesol umedă şi cu ea se acoperă altă sticlă de ceas pe care se află un amestec de soluţie de sare de amoniac şi bază alcalină. Camera de gaze obţinută în acest fel se ţine câteva minute deasupra unei băi de apă. Înălbăstrirea hârtiei indică prezenţa ionului NH_4^+. În locul hârtiei de turnesol se poate lua una de fenolftaleină sau hârtie de filtru îmbibată cu soluţie de azotat de mercur(I). Reacţia este specifică.

2.5.2. Reacţia cu tetraiodomercuratul(II) de potasiu $K_2[HgI_4]$ *(farmacopeică)*

Sărurile de amoniu reacţionează cu tetraiodomercuratul(II) de potasiu în mediu alcalin (reactivul Nessler), formând un precipitat roşu- brun caracteristic; în prezenţa urmelor de ioni NH_4^+ soluţia se colorează în galben.

$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH = [OHg_2NH_2]I\downarrow + 7KI + KCl + 3H_2O$$

sau în forma ionică:

$$NH_4^+ + 2[HgI_4]^{2-} + 4OH^- = [OHg_2NH_2]I\downarrow + 7I^- + 3H_2O$$

Identificarea unor cantităţi mici de ioni de amoniu poate fi efectuată într-o cameră de gaze cum este descris mai sus, numai că în loc de hârtie de turnesol se ia una de filtru umezită cu soluţie de reactiv Nessler. Amoniacul degajat la încălzire colorează hârtia într-o culoare brună-roşietică. Reacţia efectuată în asemenea mod este foarte sensibilă şi devine specifică.

2.5.3. Metodele de înlăturare a sărurilor de amoniu

Sărurile de amoniu împiedică identificarea ionilor de potasiu şi sodiu. De aceea identificarea ionilor menţionaţi se efectuează cu reactivii respectivi numai după înlăturarea sărurilor de amoniu. Sunt elaborate mai multe metode de înlăturare a ionului de amoniu. Mai des sunt utilizate următoarele: a) descompunerea termică; b) fixarea ionului de amoniu în hexametilentetramină; c) oxidarea ionului de amoniu până la azot liber.

a) Descompunerea termică a sărurilor de amoniu

Sărurile de amoniu se descompun la calcinare cu formare de produşi de reacţie volatili. De exemplu:

$$NH_4Cl \overset{t^o}{\rightarrow} NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

$$(NH_4)_2CO_3 \overset{t^o}{\rightarrow} 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow + CO_2\uparrow$$

În cazul sărurilor de amoniu ale acizilor nevolatili ($(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3PO_4$) înlăturarea primelor are loc la o temperatură mult mai înaltă (600 °C).

$$3(NH_4)_2SO_4 \overset{t^o}{\rightarrow} N_2\uparrow + 4NH_3\uparrow + 3SO_2\uparrow + 6H_2O\uparrow$$

Efectuarea descompunerii termice a sărurilor de amoniu. Soluţia din care urmează să fie eliminate sărurile de amoniu se toarnă într-o ceaşcă sau creuzet de porţelan şi se vaporizează până la uscat. Conţinutul ceştii se amestecă mereu astfel încât să nu sară stropi. După vaporizare reziduul uscat se umezeşte cu acid clorhidric concentrat şi se prelungeşte calcinarea până la degajarea completă a fumului alb (vaporizarea soluţiei, cât şi calcinarea reziduului uscat se efectuează numaidecât în nişa de ventilaţie). Umezirea sărurilor de amoniu uscate cu HCl concentrat favorizează descompunerea lor termică, deoarece în acest caz sărurile acizilor nevolatili se transformă în sarea volatilă a acidului clorhidric – clorura de amoniu.

Când fumul nu se mai degajă, ceaşca se răceşte şi reziduul uscat se dizolvă într-o cantitate mică de apă. Soluţia obţinută iar se vaporizează şi se calcinează. În aşa mod se obţine o eliminare mai eficientă a sărurilor de amoniu. După un control al înlăturării complete a sărurilor de amoniu (proba cu reactivul Nessler), reziduul uscat se dizolvă într-o cantitate mică de apă, soluţia obţinută se filtrează şi se identifică, în porţii aparte, ionii de sodiu şi potasiu cu reactivii respectivi.

b) Fixarea ionului NH_4^+ în hexametilentetramină

La câteva picături ale soluţiei de analizat, ce conţine sare de amoniu, se adaugă un volum egal de soluţie de formalină (soluţie cu partea de masă a aldehidei formice egală cu 40 %) şi un volum dublu de soluţie de Na_2CO_3 (sau K_2CO_3) până la mediul alcalin (pH = 9). La încălzire se formează hexametilentetraamină solubilă în apă:

$$4NH_4Cl + 6CH_2O + 2Na_2CO_3 \xrightarrow{t^o} (CH_2)_6N_4 + 4NaCl + 2CO_2\uparrow + 8H_2O$$

c) Oxidarea ionului de amoniu până la azot liber

Clorura de var dezagreghează sărurile de amoniu:

$$2NH_4Cl + 3CaOCl_2 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{t^o} 4CaCl_2 + N_2\uparrow + 5H_2O$$

sau în formă ionică:

$$2NH_4^+ + 3OCl^- + 2OH^- \xrightarrow{t^o} 3Cl^- + N_2\uparrow + 5H_2O$$

Efectuarea procesului de oxidare: la 5-10 picături de soluţie de analizat se adaugă 0,5 g clorură de var şi 1-2 ml de apă. Conţinutul eprubetei se amestecă bine cu o baghetă de sticlă până la încetarea eliminării de gaz (N_2), după care se mai adaugă puţină clorură de var. Dacă după agitare nu se mai elimină gaz, înlăturarea sărurilor de amoniu este completă.

2.6. Analiza amestecului de cationi din grupa I analitică

Cercetări preliminare

a) Determinarea pH-ului soluţiei de analizat. Analiza amestecului de cationi din grupa I începe cu determinarea pH-ului soluţiei. În acest scop cu o baghetă de sticlă se ia o picătură de soluţie de analizat şi se trece pe o hârtie indicatoare universală. Mediul slab acid al soluţiei denotă prezenţa sărurile de amoniu ale acizilor tari, iar mediul slab bazic poate fi determinat de prezenţa sărurilor metalelor alcaline ale acizilor slabi.

b) Identificarea ionului NH_4^+

Într-o eprubetă se iau 5-7 picături soluţie de analizat, se adaugă soluţie hidroxid de potasiu sau sodiu și se încălzește pe o baie de apă. Dacă în soluţia de analizat sunt prezente sărurile de amoniu, din eprubetă se va elimina amoniac, care poate fi recunoscut după mirosul caracteristic sau prin una din metodele descrise mai sus.

Paralel se identifică ionul NH_4^+ cu ajutorul reactivului Nessler.

c) Identificarea ionului Li^+

La o porţiune de soluţie de analizat (3-4 picături) se adaugă o cantitate echivalentă de fluorură de amoniu şi amoniac, până când mediul devine bazic (pH = 9 - 10) și se încălzește câteva minute pe baia de apă. În prezenţa ionului Li^+ se formează un precipitat alb LiF.

d) Identificarea ionului Na^+

Pe un port-obiect se aplică o picătură de soluţie de analizat, se vaporizează până la uscat, alături se lasă o picătură de acetatul dublu de zinc şi uranil, care se uneşte cu reziduul cu ajutorul unei baghete de sticlă. Dacă în soluţia de analizat sunt prezenți cationii de sodiu, peste câteva minute la microscop se observă cristalele caracteristice de culoare verde gălbuie.

În cazul când prin cercetări preliminare în soluţia de analizat au fost găsiţi cationii NH_4^+ și Li^+, ei trebuie să fie înlăturaţi, fiindcă primul împiedică depistarea ionilor K^+ și Na^+, iar ultimul împiedică identificarea ionului Na^+.

Analiza sistematică

e) Separarea ionului Li^+. O porţiune de soluţie de analizat (10-15 picături) se tratează cu o cantitate echivalentă de fluorură de amoniu şi amoniac (până la pH = 9-10), după care se încălzeşte pe baia de apă (5-7 min). Precipitatul LiF se înlătură prin centrifugare şi se verifică plenitudinea sedimentării. Dacă sedimentarea nu e completă, procesul se repetă.

f) Înlăturarea ionului NH_4^+.Într-o ceaşcă sau creuzet de porţelan se toarnă filtratul (centrifugatul) obţinut după separarea precipitatului LiF, se încălzeşte până la uscat şi se calcinează până când nu se mai degajă fumul alb al sărurilor de amoniu.

Pentru a verifica dacă sărurile de amoniu au fost complet înlăturate, o porţiune din conţinutul creuzetului (după răcire), cu ajutorul unei baghete de sticlă, se trece într-o eprubetă, se dizolvă în apă şi se încearcă cu reactivul Nessler. Dacă ionul de amoniu nu este înlăturat complet, atunci reziduul uscat se stropeşte cu acid clorhidric concentrat şi operaţia de vaporizare şi calcinare se repetă.

După ce ne-am convins că ionul NH_4^+ este complet eliminat, rămăşiţa uscată se dizolvă într-un volum cât mai mic de apă distilată (10-15 picături) fierbinte. Soluţia obţinută se analizează cum e descris mai jos. Pot fi utilizate şi alte metode de înlăturare a ionului NH_4^+.

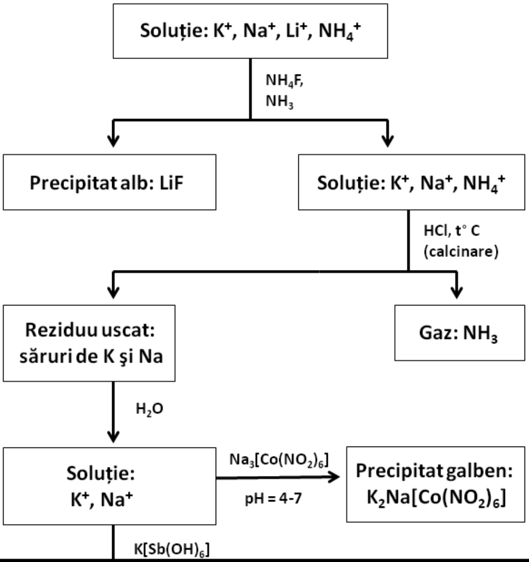
g) Identificarea ionului K^+. La 1-2 picături de soluţie obţinută după înlăturarea ionilor Li^+ şi NH_4^+ se adaugă 3-4 picături soluţie de hexanitrocobaltat(III) de sodiu. Formarea unui precipitat galben cristalin indică prezenţa ionului K^+.

Pentru identificarea ionului K^+ mai poate fi folosită reacţia cu hidrogenotartratul de sodiu sau reacţia microcristaloscopică cu $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

h) Identificarea ionului Na^+. Într-o porţiune aparte din soluţia obţinută după înlăturarea ionilor Li^+ şi NH_4^+ se identifică ionul Na^+ prin reacţia cu $K[Sb(OH)_6]$.

Pentru verificarea rezultatelor obţinute, se recomandă a se efectua suplimentar reacţiile de colorare a flăcării (pentru cationii Li^+, K^+ şi Na^+).

În *fig. 4* este reprezentată schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa I.


Soluție: K^+, Na^+, Li^+, NH_4^+
NH_4F, NH_3
Precipitat alb: LiF
Soluție: K^+, Na^+, NH_4^+
HCl, t° C (calcinare)
Reziduu uscat: săruri de K şi Na
Gaz: NH_3
H_2O
Soluție: K^+, Na^+
$Na_3[Co(NO_2)_6]$
pH = 4-7
Precipitat galben: $K_2Na[Co(NO_2)_6]$
$K[Sb(OH)_6]$

[redacted]

Fig. 4 **Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa I analitică**

6. Analiza amestecului de cationi din grupa a VI analitică.
7. Numiți substanțe medicamentoase care conțin cationii grupei VI analitice.

II. Exerciţii:

1. Ce reactiv comun al cationilor din grupa a VI analitică se consideră reactiv de grupă?
2. Soluțiile căror cationi din grupa a VI analitică sunt colorate?
3. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor comune ale cationilor din grupa a VI analitică cu bazele alcaline, cu soluţie de amoniac, cu H_2S (sau Na_2S), cu hidrogenofosfatul de sodiu. Indicaţi efectele analitice ale reacţiilor. Care din reacţiile indicate se utilizează în practica farmaceutică?
4. Ce proprietăți chimice au hidroxizii cationilor din grupa a VI analitică?
5. Ce culoare posedă soluţiile apoase a sărurilor cationilor din grupa a VI analitică?
6. În ce condiţii se pot sedimenta cationii din grupa a VI analitică cu sulfura de hidrogen? Cum se pot separa cationii de nichel şi cobalt de cationii de cupru?
7. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de identificare a cationilor de Cu(II) cu KI, metale, soluţie concentrată de NH_3, $Na_2S_2O_3$. Indicaţi condiţiile de efectuare a reacţiilor şi efectele lor analitice. Care din reacţiile indicate se utilizează în practica farmaceutică?
8. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de identificare a cationilor de Co(II) cu KSCN, sărurile de zinc. Indicaţi condiţiile de efectuare a reacţiilor şi efectele lor analitice. Care din reacţiile indicate se utilizează în practica farmaceutică?
9. Ce ioni împiedică identificarea ionului de cobalt cu tiocianura de amoniu și a ionului de nichel cu reactivul Chugaev? Cum putem elimina efectul lor?
10. Scrieţi ecuaţia reacţiei de identificare a cationilor de Ni(II) cu reactivul Ciugaev. Indicaţi condiţiile de efectuare a reacţiei şi efectul ei analitic.
11. Propuneţi mersul analizei amestecului de cationi din grupa a VI analitică.
12. Ce cation este prezent în soluție dacă, atunci când se adaugă tiocianatul de amoniu cu alcool izoamilic la amestecul de reacție, se formează un inel albastru?
13. Ce reacții pot confirma autenticitatea medicamentelor care conțin ionii de cupru?

9. ANALIZA AMESTECULUI DE CATIONI DIN GRUPELE IV-VI ANALITICE

9.1. Observaţii preliminare

Soluţia de analizat poate fi cu precipitat și fără precipitat, incoloră și colorată. Dacă soluţia de analizat e incoloră, atunci se conchide că în soluţie lipsesc cationii de Cr, Fe(III), Cu, Co și Ni. Soluţia de analizat colorată indică prezenta cationilor Fe^{3+} (culoare galbenă), Fe^{3+} și Co^{2+} (culoare oranj), Ni^{2+} sau amestec de Fe^{3+} și Cu^{2+} (culoare verde), Fe^{2+} (verde-pal), Cr^{3+} (verde-închis) și a amestecurilor de Cu^{2+} și Ni^{2+} sau Fe^{3+} și Cu^{2+} (culoare albastră-verde).

Precipitatul din soluţia de analizat poate să conţină produse de hidroliză a sărurilor de Sn, Sb, Bi.

9.2. Cercetări preliminare

Prin cercetări preliminare se identifică o mare parte din cationii grupelor IV-VI analitice pentru care există reacţii specifice sau pentru care unele reacţii selective pot fi efectuate astfel încât ele devin specifice.

a) Identificarea cationilor Fe^{2+} și Fe^{3+}

Sunt utilizate reacţiile cu $K_3[Fe(CN)_6]$ (pentru identificarea Fe^{2+}) și cu $K_4[Fe(CN)_6]$ (pentru Fe^{3+}).

b) Identificarea cationului Cr^{3+}

Este utilizată reacţia de oxidare până la H_2CrO_6.

c) Identificarea cationului Al^{3+}

Poate fi utilizată reacţia cu alizarină pe hârtie de filtru.

d) Identificarea ionilor As (III) și As (V)

Intr-o porţiune de soluţie de analizat se identifică ionii de arsen(III) și arsen(V) prin reacţia de reducere cu Zn metalic.

e) Identificarea ionilor Sb (III) și Sb (V)

La 2-3 picături soluţie de analizat se adaugă 7-8 picături de apă. Formarea unui precipitat alb poate fi cauzată de prezenţa ionilor de Sn (II), Sn (IV), Bi (III), Sb (III) și Sb (V). La suspensia obţinută (în cazul când soluţia de analizat conţine precipitat și mediul e puternic acid, se iau 7-8 picături de suspensie din soluţia de analizat iniţială) se adaugă 4-5 picături de acid azotic diluat, se încălzește până la fierbere și se fierbe 2-3 min. Majoritatea sărurilor bazice sau a hidroxizilor cationilor din precipitat se dizolvă. Excepţie face compusul Sb (V), care rămâne în precipitat sub formă de acid metaantimonic – $HSbO_3$. Precipitatul rămas ($HSbO_3$) se centrifughează, se spală și se dizolvă în acid clorhidric concentrat. Ionul Sb (V) se identifică prin reacţia cu sulfura de hidrogen.

f) Identificarea cationului Mn^{2+}

Se utilizează o reacţie de oxidare până la MnO_4^-.

g) Identificarea cationului Hg^{2+}

Se utilizează reacţia de reducere cu Cu metalic.

h) Identificarea cationului Ni^{2+}

La 1-2 picături soluţie de analizat se adaugă $H_2C_4H_4O_6$ (pentru mascarea ionilor de Fe^{3+} și Cu^{2+}), soluţie apoasă de amoniac (până ce se va simţi miros de amoniac) și 1-2 picături de dimetilglioximă. În prezenţa ionului Ni^{2+} se formează un precipitat roșu-roz caracteristic.

i) Identificarea cationului Co^{2+}

La 2-3 picături soluţie de analizat acidulată se adaugă soluţie de CH_3COONa până când pH-ul soluţiei va atinge valoarea 4-5, puţin NH_4F pentru fixarea ionului Fe^{3+} într-un ion complex stabil incolor, NH_4SCN cristalin și alcool izoamilic. Soluţia obţinută se agită puternic. În prezenţa ionului Co^{2+} stratul de solvent organic se colorează in albastru.

j) Identificarea cationului Bi^{3+}

In lipsa cationilor Hg^{2+}, Cu^{2+}, Sb (III), Sb (V), As (III) și As (V) cationul Bi^{3+} poate fi identificat prin reacţia cu $Na_2[Sn(OH)_4]$.

9.3. Mersul analizei sistematice a amestecului de cationi din grupele IV-VI analitice

1. Înlăturarea ionilor Sb (III) şi Sb (V)

La 6-8 picături de soluţie de analizat se adaugă 18-20 picături de apă distilată. Formarea precipitatului alb indică prezenta ionilor Sn (II), Sn (IV), Bi (III) sau Sb (III) și Sb (V). La suspensia obţinută (dacă soluţia de analizat conţine precipitat, atunci se iau 8-10 picături din această suspensie) se adaugă 6-8 picături de acid azotic diluat, se încălzește până la fierbere și se fierbe 2-3 min. O parte de precipitat care nu s-a dizolvat reprezintă acidul metaantimonic $HSbO_3$. El se separă prin centrifugare și se analizează aparte sau se aruncă. În centrifugat rămân ceilalţi cationi din grupele IV, V VI.

2. Separarea grupei IV analitice de cationi

La 15-20 de picături din centrifugatul obţinut după separarea ionilor de Sb, se adaugă cu picătura soluţie de bază alcalină concentrată ($\omega(NaOH) = 20\ \%$) până la un mediu alcalin puternic ($pH = 10-12$), 5-7 picături soluţie de peroxid de hidrogen ($\omega(H_2O_2) = 3\ \%$), se agită puternic, apoi se încălzește pe baia de apă 2 - 4 min și se centrifughează. În precipitat se găsesc hidroxizii cationilor din grupele V și VI, iar în centrifugat rămân cationii grupei IV în formă de hidroxocomplecși ($Na_3[Al(OH)_6]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$), Na_2CrO_4 şi Na_3AsO_4.

Precipitatul se separă de centrifugat se analizează aparte, iar centrifugatul se tratează cu acid clorhidric pentru a transforma hidroxocomplecşii în cationi de Al^{3+}, Sn(IV) și, respectiv, Zn^{2+}. Compușii cromului și arsenului rămân în soluţie în formă de anioni $Cr_2O_7^{2-}$ și $HAsO_4^{2-}$. Analiza centrifugatului în care pot fi prezenţi ionii Al^{3+}, Zn^{2+}, Sn (IV), $Cr_2O_7^{2-}$ și $HAsO_4^{2-}$ se efectuează conform analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa IV analitică.

3. Separarea grupelor V și VI analitice de cationi

Precipitatul ce conţine hidroxizi ai cationilor din grupele V și VI analitice (după separare de centrifugatul care include hidroxocomplecși ai cationilor din grupa IV analitică) se tratează cu acid azotic diluat la încălzire. Acea parte mică a precipitatului care nu s-a dizolvat în acid azotic se separă prin centrifugare și se aruncă.

La centrifugat se adaugă un volum triplu de soluţie concentrată de amoniac, soluţie concentrată de NH_4Cl, se încălzește pe baia de apă 5-7 min și precipitatul se separă prin centrifugare. Precipitatul care conţine hidroxizi ai cationilor din grupa V analitică se dizolvă în acid clorhidric și se analizează în conformitate cu mersul analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa V analitică.

Centrifugatul obţinut după separarea grupei V de cationi include cationul Mg^{2+} și cationii grupei VI sub formă de amoniacaţi: ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$).

Într-o porţiune aparte din acest centrifugat se identifică ionul de Mg^{2+} prin reacţia microcristaloscopică cu Na_2HPO_4. Cealaltă parte a centrifugatului se acidulează cu acid clorhidric (are loc transformarea cationilor $[Me(NH_3)_n]^{2+}$ în Me^{2+} și se analizează în conformitate cu mersul analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa VI analitică.

Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupele IV-VI analitice este prezentată în *fig. 15*.

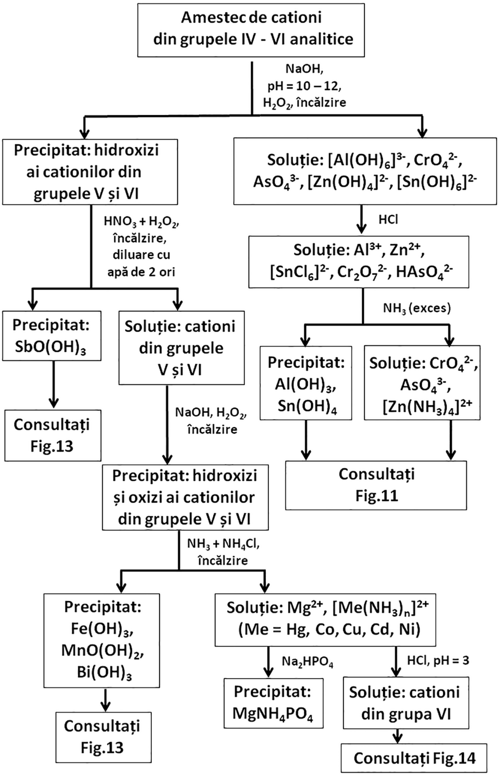

Amestec de cationi din grupele IV - VI analitice
NaOH, pH = 10 – 12, H_2O_2, încălzire
Precipitat: hidroxizi ai cationilor din grupele V și VI
Soluție: $[Al(OH)_6]^{3-}$, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$
$HNO_3 + H_2O_2$, încălzire, diluare cu apă de 2 ori
HCl
Soluție: Al^{3+}, Zn^{2+}, $[SnCl_6]^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $HAsO_4^{2-}$
Precipitat: $SbO(OH)_3$
Soluție: cationi din grupele V și VI
NH_3 (exces)
Precipitat: $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_4$
Soluție: CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
Consultați Fig.13
NaOH, H_2O_2, încălzire
Consultați Fig.11
Precipitat: hidroxizi și oxizi ai cationilor din grupele V și VI
$NH_3 + NH_4Cl$, încălzire
Precipitat: $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $Bi(OH)_3$
Soluție: Mg^{2+}, $[Me(NH_3)_n]^{2+}$ (Me = Hg, Co, Cu, Cd, Ni)
Na_2HPO_4
HCl, pH = 3
Precipitat: $MgNH_4PO_4$
Soluție: cationi din grupa VI
Consultați Fig.13
Consultați Fig.14

Fig. 15. **Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupele IV-VI analitice**

9.4. Lucrare de laborator

De efectuat analiza unei soluţii în care e posibilă prezenţa unor cationi din grupele IV-VI analitice.

9.5. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Studiaţi şi recapitulaţi următoarele subiecte:

1. Analiza amestecului de cationi din grupa IV analitică.
2. Analiza amestecului de cationi din grupa V analitică.

3. Analiza amestecului de cationi din grupa VI analitică.
4. Analiza amestecului de cationi din grupele IV-VI analitice.
5. Elaborarea mersului analizei diferitor amestecuri de cationi din grupele IV-VI analitice.

II. Exerciţii pentru autocontrolul însuşirii temei.

1. Propuneţi mersul analizei amestecurilor de cationi:
   a) Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}
   b) Cr^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}
   c) Bi^{3+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}
   d) Mg^{2+}, As(III), Co^{2+}, Fe^{2+}
   e) Fe^{2+}, As(V), Zn^{2+}, Ni^{2+}
   f) Bi^{3+}, Cu^{2+}, As(III), Co^{2+}
2. În soluţia de analizat se conţin ionii: Al^{3+}, Cu^{2+}, Mg^{2+} şi Zn^{2+}. Care cationi se sedimentează la tratarea acestei soluţii cu exces de NH_3?
3. Indicați cationii care se sedimentează la tratarea soluţiei, în care se conţine ionii de Cr^{3+}, Ni^{2+} şi As^{V} , cu exces de amoniac?
4. Care cationi se sedimentează la trecerea unui flux de H_2S prin soluţia ce conţine cationii: Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+} şi Cu^{2+}?
5. În soluţia de analizat se conţin ionii: Fe^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+} şi Mg^{2+}. Indicați ionii care se vor sedimenta la adăugarea excesului de bază alcalină?
6. Soluţia care conţine amestec de cationi Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} și Mg^{2+} se tratează cu NH_3 (exces) și H_2O_2. Care cationi se vor precipita?
7. Arătați ionii care se precipită, dacă soluţia care conţine amestec de cationi As (V), Zn^{2+}, Co^{2+}, Bi^{3+} și Mg^{2+} se tratează cu o cantitate echivalentă de NaOH?
8. Soluţia de analizat conţine amestec de cationi Zn^{2+}, As (III), Al^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}. Care ioni se vor precipita la tratarea ei cu o cantitate echivalentă de NaOH?
9. Soluţia care conţine amestec de cationi Zn^{2+}, As (III), Al^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} se tratează cu cantitate echivalentă de NH_3. Care cationi formează precipitat?

ANALIZA ANIONILOR

10. CLASIFICAREA ANIONILOR. REACTIVI DE GRUPĂ

În funcție de comportare față de reactivii $AgNO_3$ și $BaCl_2$ toți anionii se împart în trei grupe analitice.

Grupa I de anioni: SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$ (BO_2^-,), BrO_3^-, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, CrO_4^{2-} ș. a. Reactivul de grupă este soluţia diluată de $BaCl_2$ în mediu neutru sau slab bazic. În aceste condiţii reactivul de grupă precipită toţi anionii enumeraţi (anionul SO_4^{2-} este precipitat de sărurile de bariu și în mediu acid, iar $S_2O_3^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$, BrO_3^- şi AsO_4^{3-} se precipită numai din soluţii concentrate).

Grupa II de anioni: Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}, IO_3^- ș. a. Reactivul de grupă este soluţia diluată de $AgNO_3$ în prezenţa acidului azotic. Toţi anionii enumeraţi formează cu $AgNO_3$ săruri insolubile în acid azotic diluat (Ag_2S este solubil la încălzire). Azotatul de argint formează săruri insolubile în apă și cu anionii grupei I analitice şi NO_2^- din grupa a III, însă în prezenţa acidului azotic el precipită numai anionii grupei II.

Grupa III de anioni: NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^- ș. a. Acești anioni nu sunt precipitaţi nici de $BaCl_2$ și nici de $AgNO_3$ în condiţiile menţionate. Deci, ei nu au reactiv de grupă.

La analiza amestecului de anioni deseori sunt folosiţi și alţi reactivi comuni (de grupă) care ne permit să relevăm prezenţa sau lipsa anumitor grupe de anioni în sistemul de analizat. De exemplu:

a) **Soluţia diluată de $KMnO_4$ în prezenţa acidului sulfuric** se decolorează la acţiunea anionilor-reducători Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}, AsO_3^{3-}, NO_2^-, $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} ș. a. Anionul $C_2O_4^{2-}$ decolorează soluţia $KMnO_4$ la încălzire, iar I^- schimbă culoarea zmeurie a soluţiei $KMnO_4$ în galben datorită formării iodului liber.

b) **Soluţia de iod în Kl** e decolorată de următorii anioni-reducători (reducători puternici): S^{2-}, AsO_3^{3-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} ș. a.

c) **Soluţia de Kl** reduce următorii anioni-oxidanţi, rezultând iod elementar: NO_3^-, NO_2^-, BrO_3^-, IO_3^-, AsO_4^{3-} ș. a.

d) **Soluţia diluată de HCl** descompune sărurile acizilor volatili, formând acizi liberi ce se degajă (H_2S, HCN, CH_3COOH) sau acizi instabili, care se descompun cu formare de gaze (CO_2, SO_2, NO_2). Deci soluţia de HCl este un reactiv de grupă pentru anionii S^{2-}, CN^-, CH_3COO^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} și NO_2^-.

e) **Sărurile solubile de plumb** formează compuși greu solubili cu anionii grupelor I și II și nu precipită anionii din grupa III.

11. ANALIZA ANIONILOR DIN GRUPA I ANALITICĂ

11.1. Reacţiile de identificare ale sulfat anionului (SO_4^{2-})

Ionul SO_4^{2-} este anionul acidului bibazic tare H_2SO_4. Acidul sulfuric formează două feluri de săruri: acide și neutre. Majoritatea bisulfaţilor și sulfaţilor se dizolvă în apă. Practic insolubili sunt sulfaţii de Ca, Sr, Ba, Pb și mercur monovalent.

Identificarea anionului SO_4^{2-} se efectuează folosind următoarele reacţii:

11.1.1. Reacţia cu clorura de bariu $BaCl_2$ (*farmacopeică*)

Clorura de bariu formează cu anionul SO_4^{2-} un precipitat alb de $BaSO_4$, insolubil în acizi minerali. Ceilalţi anioni nu împiedică această reacţie dacă ea se efectuează în mediu acid.

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$$

sau în formă ionică:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow$$

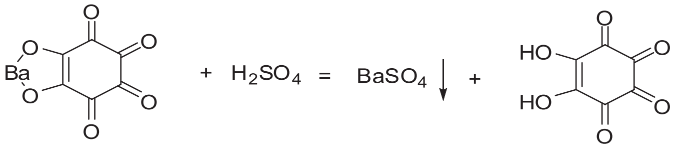
Efectuarea reacţiei. La 2-3 picături de soluţie a unei sări a acidului sulfuric se adaugă același volum de soluţie de $BaCl_2$. Se încearcă solubilitatea precipitatului obţinut în acizi minerali (HCl, HNO_3).

Reacţia poate fi efectuată în prezenţa permanganatului de potasiu. În acest caz precipitatul este colorat (consultaţi reacţia de identificare a ionului Ba^{2+} cu H_2SO_4, descrisă în Capitolul 4).

11.1.2. Reacţia de decolorare a rodizonatului de bariu

Rodizonatul de bariu (precipitat roșu) este decolorat prin descompunerea sa de către anionul SO_4^{2-} cu formarea precipitatului alb $BaSO_4$.

Efectuarea reacţiei. Pe o fâșie de hârtie se aplică o picătură soluţie de $BaCl_2$, apoi se adaugă o picătură de rodizonat de sodiu sau de acid rodizonic. Se formează o pată roz de rodizonat de bariu. Pata obţinută se umezește cu 1-2 picături soluţie de analizat. În prezenţa anionului SO_4^{2-} coloraţia rodizonatului de bariu dispare, deoarece se formează $BaSO_4$ mai greu solubil:



Această reacţie este specifică pentru anionul SO_4^{2-}.

11.1.3. Reacţia microcristaloscopică cu clorura de calciu $CaCl_2$

Anionul sulfat precipită incomplet cationul de calciu. În prezenţa alcoolului etilic această precipitare e mai pronunţată:

$$\mathrm{CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 \downarrow + 2HCl}$$

sau în forma ionică:

$$\mathrm{Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4 \downarrow}$$

Sulfatul de calciu e solubil în soluţie saturată de $(NH_4)_2SO_4$ (se formează complexul $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$). *Mai des această reacţie se recomandă de efectuat pe cale microcristaloscopică.*

Efectuarea reacţiei. Pe o sticlă port-obiect se aplică o picătură soluţie de sare de calciu şi o picătură de soluţie diluată de acid sulfuric. Amestecul se încălzeşte pe capacul unei bai de apă până la apariţia unei dungi pe margini. Sub microscop se observă cristale în formă de ace, adunate în mănunchi (*fig. 6*). Ecuaţia reacţiei:

$$\mathrm{Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow}$$

11.1.4. Reacţia cu acetatul de plumb $(CH_3COO)_2Pb$

Acetatul de plumb precipită anionul SO_4^{2-} sub formă de $PbSO_4$, alb cristalin, solubil în exces de NaOH, acizi minerali și CH_3COONH_4 (consultaţi reacţia de identificare a Pb^{2+} cu H_2SO_4, descrisă în Capitolul 3).

$$\mathrm{Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 \downarrow + 2HNO_3}$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4 \downarrow$$

Efectuarea reacţiei. La 3-4 picături soluţie de sare de plumb se adaugă 3-4 picături de soluţie diluată a acidului sulfuric. Se studiază proprietăţile precipitatului obţinut. Reacţia se efectuează în lipsa cationilor Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} și Hg_2^{2+}, care reacţionează analog cu acidul sulfuric.

11.2. Reacţiile de identificare ale sulfit anionului (SO_3^{2-})

Ionul SO_3^{2-} este anionul acidului sulfuros H_2SO_3. El există numai în soluţii apoase. Majoritatea sărurilor numite sulfiţi sunt puţin solubile în apă.

Numai sulfiţii metalelor alcaline, ai magneziului și de amoniu sunt solubili în apă. Acidul sulfuros și sărurile lui acţionează ca reducători cu oxidanţi puternici ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2, Br_2, I_2 etc.) și ca oxidanţi cu reducători și mai puternici (Sn^{2+}).

Identificarea anionului SO_3^{2-} se efectuează folosind următoarele reacţii.

11.2.1. Reacţia cu acizii (H_2SO_4, HCl)

Acidul sulfuric (sau clorhidric) diluat descompune sulfiţii cu eliminarea gazului SO_2:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

sau în formă ionică:

$$SO_3^{2-} + 2H^+ = SO_2\uparrow + H_2O$$

Bioxidul de sulf se recunoaște ușor după mirosul lui caracteristic de sulf ars și după proprietatea lui de a decolora soluţiile de iod și de $KMnO_4$.

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4$$

$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

Bioxidul de sulf se recunoaște și cu ajutorul unei hârtii de filtru îmbibată cu o soluţie de KIO_3 și amidon ţinută deasupra eprubetei în care are loc reacţia. Sub acţiunea lui SO_2 hârtia se înălbăstrește, fiindcă IO_3^- este redus la iod elementar, care formează cu amidonul un compus de absorbţie complex de culoare albastră.

$$2KIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = I_2 + K_2SO_4 + 4H_2SO_4$$

Efectuarea reacţiei. Într-o eprubetă (*fig. 16*) se iau 5-6 picături soluţie de Na_2SO_3 și același volum soluţie diluată de H_2SO_4. Eprubeta se astupă cu un dop de gumă, în care e introdusă o pipetă încovoiată, care conţine 1-2 picături soluţie diluată de $KMnO_4$. Gazul SO_2 format în urma reacţiei, trecând prin pipetă, decolorează soluţia de $KMnO_4$.

În loc de soluţia de $KMnO_4$ poate fi luată o soluţie de KIO_3 și amidon (în acest caz are loc înălbăstrirea soluţiei).

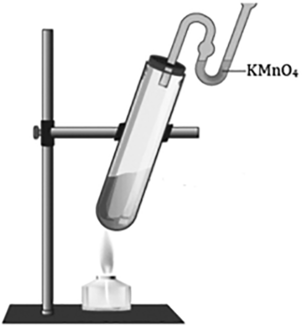


Fig. 16. **Aparat pentru recunoașterea gazelor formate în urma reacţiilor**

11.2.2. Reacţia de oxidare cu apa de iod și alţi oxidanţi

Apa de iod este decolorată de soluţiile sulfiţilor datorită reducerii I_2 până la anionul I^-:

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI$$

sau în formă ionică:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2I^-$$

Efectuarea reacţiei. Cinci - șase picături de soluţie diluată de iod în KI se acidulează cu un volum egal de soluţie diluată de HCl și se adaugă cu picătura soluţie de Na_2SO_3. Se observă decolorarea soluţiei de iod.

Pentru a se convinge de formarea sulfaţilor, în soluţia obţinută se adaugă încă 2-3 picături soluţie de HCl și câteva picături soluţie de $BaCl_2$. Se observă sedimentarea precipitatului alb $BaSO_4$.

În afară de iod, pot fi utilizaţi și alţi oxidanţi coloraţi, care sunt reduși și decoloraţi de anionul SO_3^{2-} (de exemplu $KMnO_4$, Br_2).

11.2.3. Reacţia de reducere cu Zn metalic

Zincul metalic în mediu de acid clorhidric reduce anionul SO_3^{2-} până la H_2S:

$$Na_2SO_3 + 3Zn + 8HCl = 3ZnCl_2 + 2NaCl + H_2S\uparrow + 3H_2O$$

sau în formă ionică:

$$SO_3^{2-} + 3Zn + 8H^+ = 3Zn^{2+} + H_2S\uparrow + 3H_2O$$

Sulfura de hidrogen se pune în evidenţă cu ajutorul unei hârtii de filtru îmbibată cu soluţie de $Pb(CH_3COO)_2$, ţinută deasupra eprubetei în care are loc reacţia (hârtia se înnegrește):

$$H_2S + Pb(CH_3COO)_2 = PbS\downarrow + 2CH_3COOH$$

11.2.4. Reacţia cu clorura de stronţiu $SrCl_2$

Clorura de stronţiu sedimentează sulfiţii sub formă de precipitat alb $SrSO_3$:

$$SrCl_2 + Na_2SO_3 = SrSO_3\downarrow + 2NaCl$$

$$Sr^{2+} + SO_3^{2-} = SrSO_3\downarrow$$

Această reacţie este aplicată pentru identificarea anionului SO_3^{2-} în prezenţa anionului $S_2O_3^{2-}$, care nu se precipită cu acest reactiv.

Efectuarea reacţiei. La 2-3 picături soluţie de analizat se adaugă 1-2 picături soluţie de amoniac (până la reacţia alcalină) și 2-3 picături soluţie de $SrCl_2$. Amestecul se încălzește pe baia de apă. In prezenţa anionului SO_3^{2-} se observă formarea precipitatului alb $SrSO_3$.

11.2.5. Reacţia cu nitroprusiatul de sodiu $Na_2[Fe(CN)_5NO]$

Nitroprusiatul de sodiu formează cu sulfiţii și cu acidul sulfuros o coloraţie roz-roșietică. În prezenţa $ZnSO_4$ coloraţia devine mai intensă, iar la adăugarea ulterioară a unei picături de soluţie de $K_4[Fe(CN)_6]$ se obţine un precipitat roșu. Așadar, $ZnSO_4$ formează cu $K_4[Fe(CN)_6]$ precipitat alb $Zn_2[Fe(CN)_6]$, care, în prezenţa SO_3^{2-} și a $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, se colorează în roșu.

Reacţia este zădărnicită de ionul S^{2-}. El ușor poate fi înlăturat precipitându-l cu $HgCl_2$ sau $ZnSO_4$ în formă de sulfură.

Ionul $S_2O_3^{2-}$ nu împiedică reacţia și deci această reacţie poate fi utilizată la identificarea anionului SO_3^{2-} în prezenţa anionului $S_2O_3^{2-}$.

11.3. Reacţiile de identificare ale tiosulfat anionului ($S_2O_3^{2-}$)

$S_2O_3^{2-}$ este anionul acidului tiosulfuric $H_2S_2O_3$. Acidul dat este instabil, el, fiind dezlocuit din săruri, se descompune în sulf, bioxid de sulf și apă. Tiosulfaţii sunt reducători puternici, caracterul produselor de oxidare formate și sensul reacţiei depind de condiţiile de efectuare a reacţiei de oxido-reducere, precum și de natura oxidanţilor utilizaţi.

Reactivul de grupă $BaCl_2$ formează cu anionul $S_2O_3^{2-}$ precipitatul alb BaS_2O_3, solubil în acizi și uncrop. Din cauza obţinerii soluţiei suprasaturate, precipitarea BaS_2O_3 devine dificilă. Se înlesnește precipitarea frecând pereţii eprubetei cu o baghetă de sticlă.

Identificarea anionului $S_2O_3^{2-}$ se efectuează folosind următoarele reacţii.

11.3.1. Reacţia cu acizii minerali (HCl, H_2SO_4) (*farmacopeică*)

Acizii minerali diluaţi descompun tiosulfaţii:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = H_2S_2O_3 + 2NaCl$$

$$H_2S_2O_3 = SO_2\uparrow + H_2O + S\downarrow$$

Aducem ecuaţia reacţiei globale în formă ionică:

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ = SO_2\uparrow + H_2O + S\downarrow$$

Din cauza degajării SO_2 se simte miros de sulf ars, iar soluţia, peste câtva timp, se tulbură datorită depunerii sulfului elementar. Graţie acestui fapt reacţia în cauză poate fi utilizată pentru identificarea ionului $S_2O_3^{2-}$ în prezenţa ionului SO_3^{2-}.

Degajarea SO_2 poate fi pusă în evidentă cu ajutorul soluţiilor diluate de I_2 și $KMnO_4$ sau folosind hârtia îmbibată cu soluţie de KIO_3 și amidon (consultaţi reacţia analogică pentru SO_3^{2-}).

Efectuarea reacţiei. Se execută în același mod ca și reacţia acestor reactivi cu anionul SO_3^{2-}.

11.3.2. Reacţia cu $AgNO_3$ (*farmacopeică*)

Azotatul de argint formează cu soluţiile acidului tiosulfuric precipitatul alb $Ag_2S_2O_3$, care treptat se întunecă datorită formării precipitatului negru Ag_2S:

$$Na_2S_2O_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S_2O_3\downarrow + 2NaNO_3$$

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S\downarrow + H_2SO_4$$

sau în formă ionică:

$$S_2O_3^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2S_2O_3\downarrow$$

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S\downarrow + 2H^+ + 2SO_4^{2-}$$

Precipitatul $Ag_2S_2O_3$ se dizolvă în exces de tiosulfat de sodiu, formând complexul $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.

Efectuarea reacţiei. La 2-3 picături de soluţie a unei sări a acidului tiosulfuric se adaugă cu picătura soluţie de $AgNO_3$ până la formarea precipitatului alb. Precipitatul se agită și se împarte în două eprubete. În una din eprubete se adaugă exces de $Na_2S_2O_3$ și se confirmă dizolvarea precipitatului, în cealaltă se urmărește schimbarea culorii lui. Reacţia este împiedicată de prezenta sulfurilor.

11.3.3. Reacţia de oxidare cu apa de iod

Soluţia de iod este decolorată de către tiosulfaţi, formându-se săruri ale acidului tetrationic $H_2S_4O_6$:

$$Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

sau în formă ionică:

$$S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Efectuarea reacţiei. La 4-5 picături soluţie de $Na_2S_2O_3$ se adaugă cu picătura soluţie diluată de iod în KI. Se observă decolorarea soluţiei de iod.

Anionul $S_2O_3^{2-}$ este oxidat analogic și de Fe^{3+}. Oxidanţii mai puternici (Cl_2, K_2CrO_4, $KMnO_4$) oxidează tiosulfaţii până la sulfaţi.

La procesul de decolorare a soluţiei de iod de către tiosulfaţi reacţia mediului rămâne neutră (spre deosebire de sulfiţi). Această particularitate a tiosulfaţilor poate fi utilizată la identificarea ionilor SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$ în cazul prezenţei lor concomitente în soluţia de analizat. Se procedează în felul următor. La o porţiune de soluţie de analizat se toarnă cu picătura soluţie de iod și se măsoară pH-ul cu o hârtie indicatoare universală. În primul rând, cu I_2 reacţionează anionul SO_3^{2-}, soluţia se decolorează și devine acidă (dacă soluţia de analizat are mediu acid, atunci ea se neutralizează cu Na_2CO_3). Soluţia acidă iarăși se neutralizează cu Na_2CO_3 și se mai adaugă soluţie de iod. Procesul de neutralizare și oxidare ulterioară se repetă până când reacţia mediului, după adăugarea iodului, va rămâne neutră. În cazul prezenţei ionului $S_2O_3^{2-}$ în cantitate suficientă în soluţia de analizat, decolorarea iodului va continua, însă reacţia soluţiei va rămâne neutră.

Pentru identificarea ionului $S_2O_3^{2-}$ mai pot fi utilizate reacţiile cu sărurile de Cu^{2+} și Hg^{2+} (vezi analiza cationilor grupei VI).

11.4. Reacţiile de identificare ale carbonat anionului (CO_3^{2-})

CO_3^{2-} este anionul acidului carbonic, care nu există în stare liberă. Fiind dezlocuit de acizi din săruri, el se descompune în CO_2 și H_2O. Majoritatea carbonaţilor sunt puţin solubili în apă. Numai carbonatul de amoniu şi carbonaţii metalelor alcaline sunt solubili în apă (Li_2CO_3 se precipită din soluţii concentrate). Majoritatea sărurilor formate de anionul HCO_3^- se dizolvă mai uşor în apă. Pentru identificarea anionilor CO_3^{2-} şi HCO_3^- se aplică următoarele reacţii.

11.4.1. Reacţia cu acizii (*farmacopeică*)

Acizii minerali şi unii acizi organici (CH_3COOH şi a.) descompun carbonaţii și hidrogenocarbonaţii cu eliminarea gazului CO_2:

$$\mathrm{Na_2CO_3 + 2HCl = 2KCl + CO_2\uparrow + H_2O}$$

sau în formă ionică:

$$\mathrm{CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O}$$

Bioxidul de carbon se recunoaște ușor după tulburarea apei de var prin care el se trece (se execută în aparatul de recunoaștere a gazelor prezentat în *fig. 16*):

$$\mathrm{CO_2\uparrow + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O}$$

Efectuarea reacţiei. Într-o eprubetă se iau 5-6 picături de soluţie a unei sări a acidului carbonic, se adaugă același volum de acid clorhidric diluat și eprubeta se închide repede cu un dop de gumă în care este introdusă o pipetă (*fig. 16*), care conţine 2-3 picături apă de var. Se observă tulburarea soluţiei de $Ca(OH)_2$.

Identificarea ionului CO_3^{2-} în prezenţa ionilor SO_3^{2-} şi $S_2O_3^{2-}$.

Prezenţa ionilor SO_3^{2-} şi $S_2O_3^{2-}$ în soluţia de analizat împiedică reacţia de identificare a ionului CO_3^{2-} cu acizi minerali, ceea ce se explică prin faptul ca SO_2, de asemenea, conduce la tulburarea apei de var (se formează precipitatul alb $CaSO_3$). Pentru a evita acest lucru, anionii SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$ se oxidează în prealabil. Pentru aceasta la soluţia de analizat, înainte de a adăuga acid, se toarnă un surplus (6-7 picături) soluţie de H_2O_2 sau $KMnO_4$. Apoi se procedează așa, cum e descris mai sus.

11.4.2. Reacţia cu $MgSO_4$ *(farmacopeică)*

Sulfatul de magneziu formează cu soluţiile de carbonaţi precipitat alb solubil în acizi:

$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3 \downarrow$$

Hidrogenocarbonaţii formează așa fel de precipitat numai la încălzire până la fierbere.

Identificarea anionului $HC0_3^-$ în prezenţa anionului CO_3^{2-}

În soluţia de analizat se adaugă exces ide soluţie de $CaCl_2$. Se precipită anionul de carbonat:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3 \downarrow$$

Precipitatul alb $CaCO_3$, după verificarea plenitudinii sedimentării, se separă prin centrifugare și la centrifugat se adaugă soluţie de NH_3. În prezenta ionului HCO_3^- în centrifugat din nou se formează precipitatul $CaCO_3$.

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NH_3 = CaCO_3 \downarrow + (NH_4)_2CO_3$$

11.5. Reacţiile de identificare ale oxalat anionului ($C_2O_4^{2-}$)

$C_2O_4^{2-}$ este anionul acidului oxalic $H_2C_2O_4$. Acidul oxalic este o substanţă albă, cristalină, solubilă în apă. Este un acid bibazic de tărie medie. Sărurile lui se numesc oxalaţi și majoritatea lor sunt insolubile în apă. Solubili sunt numai oxalaţii metalelor alcaline și de amoniu.

Oxalaţii și însuși acidul oxalic au proprietăţi de reducător, oxidându-se până la CO_2.

$$C_2O_4^{2-} + 2\bar{e} = 2CO_2 \uparrow$$

Anionii $C_2O_4^{2-}$ au însușirea de a forma compuși complecși de tipul $[Me(C_2O_4)_3]^{n-}$.

Pentru identificarea ionului $C_2O_4^{2-}$ se aplică următoarele reacţii:

11.5.1. Reacţia cu clorura de calciu $CaCl_2$

Clorura de calciu precipită, în prezenţa anionilor de oxalat, oxalatul de calciu, alb insolubil în acid acetic și amoniac:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 \downarrow + 2NH_4Cl$$

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4 \downarrow$$

Reacţia este împiedicată de majoritatea anionilor din grupa I analitică.

Efectuarea reacţiei. La 2-3 picături de soluţie a unei săi a acidului oxalic se adaugă același volum soluţie de $CaCl_2$. Se observă formarea unui precipitat alb.

11.5.2. Reacţia cu permanganat de potasiu $KMnO_4$

Permanganatul de potasiu în prezenţa acidului sulfuric, la o încălzire slabă, oxidează ionul $C_2O_4^{2-}$ la CO_2, permanganatul reducându-se la $MnSO_4$ (are loc decolorarea soluţiei de permanganat):

$$5Na_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

sau în formă ionică:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Efectuarea reacţiei. Într-o eprubetă se iau 5-6 picături de soluţie a unei săi a acidului oxalic, se adaugă același volum de acid sulfuric, se încălzește puţin, după care se adaugă cu picătura soluţie de permanganat de potasiu. Decolorarea soluţiei de $KMnO_4$ și eliminarea gazului CO_2 confirmă prezenta ionului $C_2O_4^{2-}$. Gazul CO_2 se pune în evidentă trecându-l prin soluţia de apă de var (consultaţi reacţia ionului CO_3^{2-} cu acizii).

Pentru identificarea ionului $C_2O_4^{2-}$ în prezenta ionilor CO_3^{2-}, SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$, soluţia de analizat mai întâi se acidulează și se încălzește puţin. Astfel se îndepărtează CO_2 și SO_2 obţinuţi din CO_3^{2-} și, respectiv, SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$. Apoi iar se adaugă acid sulfuric și $KMnO_4$ și se urmărește decolorarea soluţiei de $KMnO_4$ și degajarea de CO_2.

11.6. Reacţiile de identificare ale fosfat anionului (PO_4^{3-})

Ionul PO_4^{3-} provine de la acidul ortofosforic H_3PO_4. Fiind un acid tribazic, acidul ortofosforic formează trei tipuri de săruri: săruri neutre (fosfaţii Me_3PO_4) și două tipuri de săruri acide (hidrogenofosfaţii Me_2HPO_4 și dihidrogenofosfaţii MeH_2PO_4). Soluţiile apoase ale fosfaţilor și hidrogenofosfaţilor metalelor alcaline au reacţie alcalină, iar dihidrogenofosfaţii - reacţie acidă. Majoritatea dihidrogenofosfaţilor sunt solubili în apă. Dintre hidrogenofosfaţi și fosfaţi sunt solubili în apă numai cei ai metalelor alcaline și de amoniu. Restul fosfaţilor se dizolvă în acizi minerali (cu excepţia $BiPO_4$) sau chiar în acidul acetic.

Anionii HPO_4^{2-} și PO_4^{3-} ,sunt sedimentaţi de reactivul de grupă - $BaCl_2$ - în formă de $BaHPO_4$ sau $Ba_3(PO_4)_2$ de culoare albă, solubile în acizi.

Pentru identificarea anionilor acidului fosforic se aplică următoarele reacţii:

11.6.1. Reacţia cu $AgNO_3$ (*farmacopeică*)

Azotatul de argint formează cu ionul PO_4^{3-} un precipitat galben de fosfat de argint:

$$Na_3PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 \downarrow + 3NaNO_3$$

sau în formă ionică:

$$PO_4^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3PO_4 \downarrow$$

Analogic reacţionează și hidrogenofosfaţii

$$HPO_4^{2-} + 3Ag^+ = Ag_3PO_4 \downarrow\ + H^+$$

Precipitatul este solubil în acid azotic și exces de amoniac și insolubil în acid acetic.

Efectuarea reacţiei. La 2-3 picături soluţie de Na_2HPO_4 se adaugă același volum soluţie de $AgNO_3$. Se observă apariţia precipitatului galben.

11.6.2. Reacţia cu mixtura magneziană (*farmacopeică*)

Amestecul de $MgCl_2$, NH_4Cl și NH_3 (mixtura magneziană) formează cu anionii HPO_4^{2-} și PO_4^{3-} un precipitat alb cristalin de fosfat de magneziu și amoniu:

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 = MgNH_4PO_4 \downarrow\ + 2NaCl$$

sau în formă ionică:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 = MgNH_4PO_4 \downarrow$$

Un precipitat cristalin analog formează mixtura magneziană și cu anionul AsO_4^{3-}.

Reacţia se execută pe cale microcristaloscopică.

Efectuarea reacţiei. Pe o lamelă de sticlă (port-obiect) se aplică o picătură de soluţie de sare de magneziu și o picătură soluţie de NH_4Cl. Lamela de sticlă se întoarce cu picătura în jos și se ţine deasupra unui flacon deschis cu soluţie concentrată de amoniac. Apoi pe sticlă se aplică o picătură soluţie de Na_2HPO_4 (sau mai bine un mic cristal al acestei săre) și se cercetează la microscop. Forma cristalelor este arătată în *fig. 12,* la identificarea cationului Mg^{2+} cu hidrogenofosfatul de sodiu.

11.6.3. Reacţia cu molibdatul de amoniu $(NH_4)_2MoO_4$

$(NH_4)_2MoO_4$ în prezenţa acidului azotic, la cald, dă cu Na_2HPO_4 (sau Na_3PO_4) un precipitat galben cristalin de fosfomolibdat de amoniu, solubil în bază alcalină și amoniac:

$$HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 23H^+ = (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\downarrow\ + 10H_2O$$

Precipitarea va fi mai completă, dacă la soluţia încălzită a reactivului se adaugă cu picătura soluţie de analizat și nu invers (precipitatul se dizolvă în exces de fosfaţi).

Reacţia este împiedicată de anionii AsO_4^{3-}, SO_3^{2-} și S^{2-}.

Efectuarea reacţiei. La 8-10 picături soluţie $(NH_4)_2MoO_4$ se adaugă câteva picături de HNO_3, se încălzește până la 50-60 °C, după care se adaugă 1-2 picături soluţie de Na_2HPO_4. Se observă apariţia precipitatului galben.

11.7. Reacţiile de identificare ale tetraborat anionului $(B_4O_7^{2-})$

Acidul ortoboric H_3BO_3, numit, de obicei, acid boric, este o substanţă solidă de culoare albă. La încălzirea lui până la 100-160 °C acesta pierde o parte din apă și trece în acid metaboric și apoi tetraboric:

$$4H_3BO_3 \xrightarrow[-4H_2O]{100^0C} 4HBO_2 \xrightarrow[-H_2O]{160^0C} H_2B_4O_7$$

Sărurile acidului boric în cele mai multe cazuri sunt derivaţi ai acizilor metaboric și tetraboric.

Boraţii metalelor alcaline și de amoniu sunt solubili în apă.

Cea mai importantă sare solubilă a acidului boric este tetraboratul de sodiu $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (boraxul). Reactivul de grupă – $BaCl_2$ – precipită numai din soluţiile concentrate de borax un precipitat alb al metaboratului de bariu $Ba(BO_2)_2$, solubil în acid acetic.

Pentru identificarea ionilor acidului boric se aplică următoarele reacţii:

11.7.1. Reacţia de colorare a flăcării (*farmacopeică*)

Boraţii și acidul boric în prezenţa acidului sulfuric concentrat formează cu alcoolul etilic esterul acidului boric $(C_2H_5O)_3B$, care este o substanţă volatilă și arde cu o flacără verde:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + \ 5H_2O = 4H_3BO_3 + Na_2SO_4$$

$$H_3BO_3 + \ C_2H_5OH = (C_2H_5O)_3B + 3H_2O$$

Efectuarea reacţiei. Într-un creuzet de porţelan se iau 6-8 picături de soluţie a unei sări a acidului boric și se evaporă la sicitate. La reziduul uscat și răcit se adaugă puţin alcool etilic și acid sulfuric concentrat, amestecul se agită cu o baghetă de sticlă, după care la suprafaţa amestecului se mai toarnă câteva picături de alcool și se aprinde. Se observă că flacăra alcoolului, care arde, se colorează pe margini într-un verde caracteristic.

Alţi compuși volatili ai borului, de asemenea, colorează flacăra incoloră în verde.

Deseori compușii nevolatili ai borului sunt transformaţi în BF_3 ușor volatil. Aceasta se efectuează în modul următor: substanţa de analizat solidă (sau reziduul obţinut la evaporarea soluţiei de analizat) se amestecă într-un creuzet de porţelan cu praf de CaF_2 și se umezește cu acid sulfuric concentrat. Dacă puţin amestec umezit, luat pe o baghetă de sticlă, se apropie de flacăra becului de gaz, atunci se observă apariţia coloraţiei verzi datorită formării compusului volatil BF_3. Au loc reacţiile:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 = 2B_2O_3 + Na_2SO_4 + H_2O$$

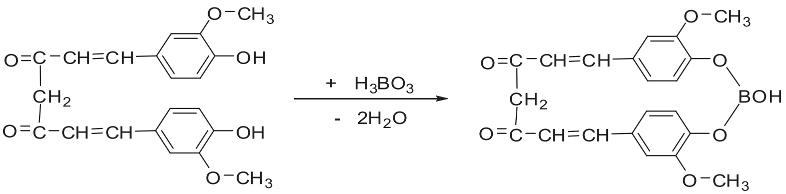
$$CaF_2 + H_2SO_4 = H_2F_2 + CaSO_4$$

$$B_2O_3 + 3H_2F_2 = 2BF_3 + 3H_2O$$

Sărurile de bariu și de cupru, de asemenea, colorează flacăra în verde, însă numai atunci când se introduc direct în flacără. Fluorura de bor e mult mai volatilă și se colorează în verde deja la apropierea baghetei de flacăra becului.

11.7.2. Reacţia cu hârtia de curcumă (farmacopeică)

Soluţia acidă a boraţilor colorează hârtia indicatoare de curcumă în roșu-brun. Are loc transformarea colorantului galben de curcumă într-un complex al acidului boric de culoare brună-roșietică:



Dacă ulterior se adaugă o bază alcalină, hârtia se colorează în albastru-cenușiu sau negru-verzui. În prezenţa Fe^{3+} hârtia roșie nu-și schimbă culoarea la adăugarea de bază.

Efectuarea reacţiei. Pe o hârtie de curcumă se aplică o picătură soluţie de borax acidulată cu acid clorhidric. Hârtia se usucă deasupra unui reșou și se umezește cu o picătură de bază alcalină. Modificarea culorii roșii în albastru-cenușiu sau negru-verzui indică prezenţa borat-anionului.

Complecși coloraţi cu acidul boric formează alizarina (culoare roșie), chinalizarina (culoare albastră) și alte oxiantrachinone.

11.8. Reacţiile de identificare ale arsenat anionului (AsO_4^{3-})

A se vedea reacţiile cationilor As^{3+} și As (V) (consultaţi grupa IV de cationi).

11.9. Reacţiile de identificare ale cromat anionului (CrO_4^{2-})

A se vedea reacţiile cationului Cr^{3+} (consultaţi grupa IV de cationi).

11.10. Reacţiile de identificare ale bromat anionului (BrO_3^-)

BrO_3^- este anionul acidului bromic. Sărurile lui numite bromaţi sunt destul de stabile în stare solidă și în soluţii apoase. $HBrO_3$ liber se descompune ușor în oxigen și bromură de hidrogen, deci și acidul bromic, și sărurile lui în mediu acid manifestă, proprietăţi de oxidant. În apă se dizolvă numai bromaţii metalelor alcaline.

Reactivii de grupă $BaCl_2$ și $AgNO_3$ sedimentează anionul BrO_3^- numai din soluţii concentrate.

Pentru identificarea anionului BrO_3^- se folosesc în exclusivitate reacţii cu reducători.

11.10.1. Reacţia cu bromura de potasiu KBr

Bromurile reacţionează cu bromaţii în mediu acid, eliminând bromul elementar de culoare galbenă-brună:

$$\mathrm{KBrO_3 + 5KBr + 3H_2SO_4 = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O}$$

sau în formă ionică:

$$\mathrm{BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O}$$

Efectuarea reacţiei. La 2-3 picături soluţie de $KBrO_3$ se adaugă 4-5 picături soluţie de KBr, 5-6 picături de cloroform (sau benzen) și câteva picăturii de acid sulfuric diluat. Amestecul obţinut se agită. Se observă colorarea stratului organic în galben-brun.

11.10.2. Reacţia cu tiosulfat de sodiu $Na_2S_2O_3$

Bromaţii se reduc la acţiunea cu $Na_2S_2O_3$ în mediu acid la început până la brom elementar, apoi la adăugarea unui exces de reactiv, până la anionii Br^-:

$$8BrO_3^- + 5S_2O_3^{2-} + H_2O = 4Br_2 + 10SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad \text{etapa I}$$

$$4Br_2 + S_2O_3^{2-} + 5H_2O = 8Br^- + 2SO_4^{2-} + 10H^+ \qquad \text{etapa II}$$

Efectuarea reacţiei. La 2-3 picături soluţie de $KBrO_3$ se adaugă 3-4 picături de acid sulfuric diluat, același volum de solvent organic (cloroform, benzen sau CCl_4) şi 1-2 picături soluţie de $Na_2S_2O_3$. După o scurtă agitare a amestecului se observă colorarea în galben-brun a stratului organic. La adăugarea ulterioară a unui exces de tiosulfat culoarea galben-brună dispare.

Analogic reacţionează bromaţii și cu alţi reducători puternici (S^{2-}, SO_3^{2-}).

11.11. Lucrare de laborator

De efectuat reacţiile analitice ale anionilor din grupa I analitică.

11.12. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții la capitolele 10 - 11

I. Studiaţi şi recapitulaţi următoarele subiecte:

1. Clasificarea analitică a anionilor.
2. Caracteristica generală a grupelor I-III analitice de anioni.
3. Reacţiile comune ale anionilor, acţiunea reactivelor de grupă.
4. Reacţiile analitice specifice ale anionilor din grupa I analitică.
5. Reacţiile farmacopeice ale anionilor din grupa I analitică.

II. Exerciţii

1. De ce se utilizează reactivul de grupă $BaCl_2$ într-un mediu neutru sau slab bazic?

2. Scrieți ecuațiile ionice pentru reacțiile anionilor din prima grupă cu clorură de bariu. Indicați proprietățile distinctive ale precipitatelor.
3. Pot exista anioni de SO_3^{2-}, CO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$ într-o soluție acidulată?
4. Care sunt particularităţile efectuării unei reacții pe calea uscată pentru ionul tetraborat?
5. Dați exemple de anioni-reducători şi anioni-oxidanți.
6. Soluția analizată nu decolorează apa de iod, dar decolorează soluția de permanganat de potasiu în mediu acid. Ce anioni reducători sunt prezenți în soluție?
7. Care anioni decolorează apa de iod? Scrieţi ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.
8. Care anioni decolorează soluția acidulată de permanganat de potasiu? Scrieţi ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.
9. Care anioni pot fi prezenți într-o soluție de analizat dacă la acțiunea acidului sulfuric se elimină un gaz? Scrieţi ecuațiile reacțiilor corespunzătoare și indicaţi efectul analitic.
10. Explicați ce este apa de var? Pentru ce se aplică în analiza chimică calitativă și cu ce poate fi înlocuită?

12. ANALIZA ANIONILOR DIN GRUPA II ANALITICĂ

Din grupa II analitică fac parte anionii Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}, IO_3^- ș. a.

Anionii enumeraţi formează precipitate cu reactivul de grupă $AgNO_3$ în mediu de acid azotic. Ei sunt precipitaţi și de acetatul de plumb ($PbBr_2$ se precipită numai din soluţii concentrate). Toţi ei, cu excepţia anionului IO_3^-, au proprietăţi de reducător.

12.1. Reacţiile de identificare ale anionului clorură (Cl^-)

Cl^- este anionul acidului clorhidric HCl, care reprezintă o soluţie apoasă a clorurii de hidrogen. Acidul clorhidric este un acid tare, monobazic. Majoritatea sărurilor lui sunt solubile în apă (cu excepţia: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, SbOCl, BiOCl ș. a).

Pentru identificarea. anionului Cl^- se folosesc următoarele reacţii:

12.1.1. Reacţia cu $AgNO_3$ (*farmacopeică*)

Azotatul de argint precipită ionul Cl^- sub formă de AgCl, precipitat alb, cazeinic, insolubil în acid azotic și solubil în exces de NH_3 sau $(NH_4)_2CO_3$ cu formarea complexului $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

La acţiunea acidului azotic cu soluţia obţinută la dizolvarea AgCl în NH_3 sau $(NH_4)_2CO_3$ iarăși se formează precipitatul (tulbureală) alb AgCl.

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ \rightarrow AgCl\downarrow\ + 2NH_4{}^+$$

Spre deosebire de AgCl precipitatele sărurilor de argint ale celorlalţi anioni din grupa II sunt mai greu solubile și nu se dizolvă în soluţie concentrată de $(NH_4)_2CO_3$ (unele din ele, de exemplu, AgBr și AgSCN, se dizolvă parţial în soluţie de NH_3). Aceasta înlesnește identificarea anionului Cl^- în prezenta celorlalţi anioni din grupa II analitică, folosind reactivul de grupă și $(NH_4)_2CO_3$.

Efectuarea reacţiei de identificare a anionului Cl^- în prezenţa celorlalţi anioni din grupa II. Într-o eprubetă conică se iau 2-3 picături de soluţie de analizat, se adaugă 4-5 picături soluţie de $AgNO_3$, se centrifughează și se verifică plenitudinea sedimentării. Precipitatul se separă, se spală bine cu apă distilată și apoi se tratează cu soluţie concentrată de $(NH_4)_2CO_3$ (ω = 10 %), agitând amestecul cu o baghetă de sticlă. După centrifugare, la centrifugat se adaugă HNO_3. Obţinerea unui precipitat alb (o tulbureală) indică prezenta în soluţia de analizat a anionului Cl^-.

Clorurile în prezenta altor halogenuri, tiocianuri și cianuri mai pot fi identificate prin reacţia cu $AgNO_3$, efectuând-o în prezenţa H_2O_2, 8-oxichinoleinei, HNO_3, CH_3COOH la încălzire. In aceste condiţii precipită numai AgCl. Anionii I^- și Br^- se oxidează până la I_2 și Br_2, care reacţionează cu 8-oxichinoleina, formând derivaţii respectivi, iar tiocianurile până la H_2SO_4; cianurile se descompun cu formare de HCN volatil.

12.1.2. Reacţia cu oxidanţi puternici (MnO_2, $KMnO_4$, ș. a.)

Oxidanţii puternici enumeraţi oxidează clorurile în mediu acid până la Cl_2:

$$10KCl + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Cl_2\uparrow + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

sau în formă ionică:

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

Clorul liber se identifică după miros sau cu ajutorul hârtiei amidonate îmbibate cu KI. Hârtia amidonată și îmbibată cu KI, umezită și ţinută la gura eprubetei, se colorează în albastru, fiindcă clorul gazos oxidează I^- în I_2, care, la rândul său, formează cu amidonul compusul de absorbţie complex albastru.

Efectuarea reacţiei. Într-o eprubetă se iau 5 - 6 picături de soluţie a unei sări a acidului clorhidric și tot atâtea picături de H_2SO_4 concentrat, se adaugă același volum de soluţie concentrată de $KMnO_4$ (sau puţin MnO_2 solid) și se încălzește (sub nișă). Se observă o decolorare parţială sau completă a soluţiei de $KMnO_4$ și o degajare de clor gazos, recunoscut după înălbăstrirea hârtiei amidonate îmbibate cu KI.

Reacţia este împiedicată de prezenţa anionilor Br^- și I^-, deoarece se va degaja Br_2 și I_2. Însă ei ușor pot fi înlăturaţi, oxidându-i cu alţi oxidanţi mai slabi (H_2O_2 în mediu moderat acid).

12.1.3. Reacţia cu H_2SO_4 concentrat

Acidul sulfuric concentrat reacţionează cu sărurile solide ale acidului clorhidric degajând gazul HCl, care se recunoaşte după miros și cu ajutorul hârtiei de turnesol albastre umezite (aceasta fiind ţinută la gura eprubetei, se înroșește):

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

12.2. Reacţiile de identificare ale anionului bromură (Br^-)

Br^- este anionul acidului bromhidric, care reprezintă o soluţie apoasă a bromurii de hidrogen. Ca și acidul clorhidric, acidul bromhidric este un acid monobazic tare, dar cu proprietăţi de reducător mai pronunţate. Majoritatea sărurilor lui sunt solubile în apă. Printre cele insolubile sunt: AgBr, Hg_2Br_2, $PbBr_2$, CuBr.

Pentru identificarea anionului Br^- se aplică următoarele reacţii.

12.2.1. Reacţia cu $AgNO_3$ (*farmacopeică*)

Azotatul de argint formează cu anionul Br^- un precipitat gălbui, cazeinic:

$$AgNO_3 + NaBr = AgBr\downarrow + NaNO_3$$

$$Ag^+ + Br^- = AgBr\downarrow$$

Precipitatul AgBr e solubil în soluţie de $Na_2S_2O_3$ și parţial în soluţie de NH_3 cu formare de complecși solubili: $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ și $[Ag(NH_3)_2]Br$. Bromura de argint, spre deosebire de AgCl, e insolubilă în soluţie concentrată de $(NH_4)_2CO_3$.

Efectuarea reacţiei. La 2-3 picături soluţie a unei săruri a acidului bromhidric se adaugă același volum de soluţie de $AgNO_3$. Precipitatul se separă prin centrifugare şi se încearcă solubilitatea lui în HNO_3, NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ și $Na_2S_2O_3$.

12.2.2. Reacţia cu oxidanţii (*farmacopeică*)

$KMnO_4$, MnO_2 PbO_2, Cl_2 (apa de clor) și alţi oxidanţi, în mediu acid, oxidează bromurile până la brom elementar:

$$Cl_2 + 2Br^- = Br_2 + 2Cl^-$$

Bromul elementar colorează soluţia apoasă în brun. Dacă se adaugă solvenţi organici (cloroform, benzen, tetraclorură de carbon ș. a.) și se agită bine, atunci stratul de solvent organic se colorează în galben-brun datorită extragerii Br_2 în solventul organic. În exces de reactiv (Cl_2), Br_2 se oxidează până la BrCl de culoare gălbuie.

Efectuarea reacţiei. La 3-4 picături de soluţie a unei sări a acidului bromhidric se adaugă același volum de H_2SO_4 diluat, 5-6 picături de cloroform sau benzen și câteva picături de apă de clor (de evitat adăugarea excesului de reactiv), apoi amestecul se agită bine. Se observă colorarea stratului de cloroform (sau benzen) în galben-brun.

Bromul elementar pus în libertate prin una din reacţiile de oxido-reducere poate fi identificat cu ajutorul soluţiei de fucsină (decolorată cu $NaHSO_3$ - reactivul Schiff). În mediu de acid clorhidric concentrat Br_2 colorează soluţia de fucsină în albastru-violet. În practica analitică poate fi folosită o hârtie de filtru îmbibată cu reactivul Schiff și umezită cu acid clorhidric concentrat, care se colorează în albastru-violet venind în contact cu vaporii de brom. Acest mod de punere în evidentă a bromului elementar obţinut la oxidare permite identificarea anionului Br^- în prezenţa anionilor Cl^- și I^- (Cl_2 și I_2 nu colorează fucsina în albastru-violet).

12.2.3. Reacţia cu H_2SO_4 concentrat

Acidul sulfuric concentrat reacţionează cu bromurile solide degajând gazul HBr:

$$\mathrm{NaBr + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HBr\uparrow}$$

Spre deosebire de HCl, bromura de hidrogen parţial se oxidează până la Br_2, dând o coloraţie brună gazului ce se degajă:

$$\mathrm{2HBr\uparrow + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O}$$

12.3. Reacţiile de identificare ale anionului iodură (I^-)

I^- este anionul acidului iodhidric, care, după proprietăţile chimice, se aseamănă cu acizii clorhidric și bromhidric.

Iodurile în mediu acid și însuși acidul iodhidric sunt reducători puternici. Spre deosebire de anionii Cl^- și Br^-, iodurile se oxidează și cu oxidanţi mai slabi (Fe^{3+}, Cu^{2+}, NO_2^- ș. a.).

Printre sărurile insolubile în apă sunt AgI, Hg_2I_2, PbI_2, BiI_3, CuI ș. a.

Pentru identificarea anionului I^- se aplică următoarele reacţii:

12.3.1. Reacţia cu $AgNO_3$ *(farmacopeică)*

Azotatul de argint precipită anionul I^- în formă de AgI precipitat galben, insolubil în acid azotic și NH_3, dar solubil în soluţie de $Na_2S_2O_3$.

$$AgNO_3 + NaI = AgI \downarrow + NaNO_3$$

$$Ag^+ + I^- = AgI \downarrow$$

12.3.2. Reacţia cu acetatul de plumb $(CH_3COO)_2Pb$

Iodura de potasiu formează cu ionul de plumb precipitatul galben PbI_2 solubil în exces de reactiv.

$$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2 \downarrow$$

Efectuarea reacţiei. La 1-2 picături de soluție acetat de plumb se adaugă atent cu picătura soluţie de iodură de potasiu până la formarea precipitatului.

12.3.3. Reacţia cu oxidanţii *(farmacopeică)*

$KMnO_4$, PbO_2, Cl_2 și alţi oxidanţi, în mediu acid, oxidează iodurile în iod elementar de culoare brună:

$$Cl_2 + 2I^- = I_2 + 2Cl^-$$

Iodul elementar se recunoaște cu amidonul (coloraţie albastră) sau prin agitarea soluţiei cu un solvent organic (coloraţie violetă). La adăugarea unui surplus de apă de clor, culoarea dispare, deoarece iodul elementar se oxidează până la acid iodic incolor (HIO_3):

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$$

sau în formă ionică:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2IO_3^- + 10Cl^- + 12H^+$$

Efectuarea reacţiei. La 2-3 picături de soluţie a unei sări a acidului iodhidric se adaugă 1-2 picături de acid sulfuric diluat, 5-6 picături de benzen și 1-2 picături apă de clor. Amestecul se agită energic. Iodul elementar se extrage în stratul de benzen, colorându-l în violet. Apoi se toarnă un exces de apă de clor până la decolorarea completă a stratului de solvent organic.

Anionii I^- sunt oxidaţi în mediu de acid acetic sau acid sulfuric diluat la iod elementar și de asemenea oxidanţi nu prea puternici cum sunt: $NaNO_2$ și $FeCl_3$ (spre deosebire de Cl^- și Br^-):

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ = I_2 + 2NO + 2H_2O$$

$$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$$

Aceste reacţii se utilizează pentru identificarea anionului I^- în prezenta celorlalţi anioni din grupa II analitică.

Acidul sulfuric concentrat, de asemenea, oxidează anionul I^- la I_2, reducându-se la SO_2 sau H_2S:

$$8I^- + SO_4^{2-} + 10H^+ = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

Identificarea anionului Br^- în prezenţa anionului I^-. La 3-5 picături soluţie de analizat, în care e posibilă prezenţa concomitentă a anionilor Br^- și I^- se adaugă același volum de acid sulfuric diluat, 6-8 picături de benzen (sau cloroform) și, agitându-se continuu, se adaugă cu picătura apă de clor. La început stratul de benzen (sau cloroform) se colorează în violet (eliminarea iodului elementar), iar la adăugarea unui exces de reactiv, culoarea violetă dispare (oxidarea I_2 la HIO_3). Mărind treptat volumul de apă de clor adăugat, atingem momentul când stratul solventului organic iarăși se colorează, de data aceasta în galben-brun (oxidarea Br^- în Br_2). Schema acestui proces:

$$\left.\begin{matrix} I^- \\ Br^- \end{matrix}\right\} \xrightarrow{+Cl_2} \left.\begin{matrix} I_2 \\ Br^- \end{matrix}\right\} \xrightarrow{+Cl_2} \left.\begin{matrix} IO_3^- \\ Br^- \end{matrix}\right\} \xrightarrow{+Cl_2} \begin{matrix} IO_3^- \\ Br_2 \end{matrix}$$

12.4. Reacţiile de identificare ale anionului cianură (CN^-)

CN^- este anionul acidului cianhidric (HCN), care reprezintă un acid monobazic foarte slab. Sărurile acidului cianhidric, numite cianuri, sunt descompuse de către bioxidul de carbon din aer cu formarea HCN, care posedă un miros puternic de migdale (**HCN și sărurile lui sunt extrem de toxice**, din această cauză operarea cu ele necesită respectarea strictă a regulilor de securitate).

HCN este un lichid incolor, volatil, arde cu flacără violetă cu formare de CO_2, N_2 și H_2O.

Cianurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase sunt solubile în apă. Majoritatea cianurilor celorlalte metale sunt greu solubile în apă ($Hg(CN)_2$ e solubilă, însă e un electrolit slab ca și $HgCl_2$), dar solubile în exces de cianuri alcaline cu formare de complecși stabili ($Na[Ag(CN)_2]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ ș. a.).

Proprietăţile anionului CN^- sunt asemănătoare cu cele ale anionilor halogeni, de aceea cianurile se mai numesc pseudohalogenuri.

Reactivul de grupă $AgNO_3$ formează cu anionul CN^- precipitat alb cazeinic de AgCN, insolubil in acid azotic, dar solubil in exces de CN^- cu formarea complexului $K[Ag(CN)_2]$. Prin adăugarea unui exces de $AgNO_3$ ionul $[Ag(CN)_2]^-$ se precipită sub formă de $Ag[Ag(CN)_2]$.

Anionul CN^- are proprietăţi de reducător, oxidându-se la dician sau cianati:

$$2CN^- - 2e = (CN)_2$$

$$2CN^- + H_2O - 2e = HCN + CNO^- + H^+$$

Pentru identificarea anionul CN^- se efectuează următoarele reacţii:

12.4.1. Reacţia de descompunere hidrolitică

La fierberea soluţiei apoase ale cianurilor are loc descompunerea lor hidrolitică, însoţită de formare de amoniac:

$$KCN + 2H_2O = NH_3 \uparrow + HCOOK$$

sau în formă ionică:

$$CN^- + 2H_2O \xrightarrow{t^0C} NH_3 \uparrow + HCOO^-$$

Eliminarea de amoniac se pune în evidentă cu ajutorul unei fâșii de hârtie de filtru umezită cu reactivul Nessler (sau cu soluţie de $Hg_2(NO_3)_2$).

Efectuarea reacţiei. Intr-o eprubetă se iau câteva picături ale unei soluţii a acidului cianhidric și se încălzește până la fierbere (în nișă!). Se ţine deasupra eprubetei o hârtie umezită cu reactiv Nessler.

Se observă colorarea hârtiei în roșu-brun.

12.4.2. Reacţia cu sulfat de fier(II) $FeSO_4$

Cianurile reacţionează cu sărurile de Fe (II) in mediu alcalin, formând hexacianoferatul (II) corespunzător, care poate fi confirmat prin reacţia cu o sare de Fe (III) (se formează un precipitat albastru, consultaţi reacţia Fe^{3+} cu $K_4[Fe(CN)_6]$):

$$FeSO_4 + 2KCN = Fe(CN)_2 \downarrow + K_2SO_4$$

$$Fe(CN)_2 \downarrow + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

$$FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6]_2 \downarrow + 3KCl$$

sau in formă ionică:

$$Fe^{2+} + 2CN^- = Fe(CN)_2 \downarrow$$

$$Fe(CN)_2 \downarrow + 4CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$Fe^{3+} + K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} = KFe[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

Efectuarea reacţiei. Intr-o eprubetă se iau 4-6 picături de soluţie de KCN și se adaugă câte o picătură soluţie de bază alcalină și sare de fier II). Amestecul se încălzește pe baia de apă, apoi se acidulează cu acid clorhidric și se adaugă o picătură de soluţie a unei sări de fier (III). Se observă depunerea precipitatului albastru. Reacţia e împiedicată de anionii $[Fe(CN)_6]^{4-}$ și $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

12.4.3. Reacţia cu polisulfura de amoniu $(NH_4)_2S_2$

Polisulfura de amoniu - $(NH_4)_2S_2$ - determină transformarea cianurii în sulfocianură, care se recunoaște cu ajutorul unei sări de Fe (III) (se formează compusul coordinativ de culoarea sângelui):

$$KCN + (NH_4)_2S_2 = KSCN + (NH_4)_2S$$

$$6KSCN + FeCl_3 = K_3[Fe(SCN)_6] + 3KCl$$

sau în formă ionică:

$$CN^- + S_2^{2-} = SCN^- + S^{2-}$$

$$6SCN^- + Fe^{3+} = [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

Efectuarea reacţiei. Se iau într-un creuzet de porţelan câteva picături de KCN și se adaugă același volum de soluţie de $(NH_4)_2S_2$. Amestecul se evaporă pe baia de apă (în nișă!). După răcire reziduul uscat se acidulează cu 2-3 picături de acid clorhidric și se adaugă 1-2 picături de soluţie a unei sări de fier (III). Se observă apariţia coloraţiei roșii ca sângele.

12.5. Reacţiile de identificare ale anionului tiocianură (SCN^-)

SCN^- este anionul acidului sulfocianic HSCN, un lichid uleios, cu miros înţepător, puţin stabil. Spre deosebire de HCN, acidul sulfocianic este un acid tare. Majoritatea sărurilor lui se dizolvă bine în apă (cu excepţia AgSCN, CuSCN, $Pb(SCN)_2$ etc.). Ele sunt numite sulfocianuri sau tiocianuri.

Sulfocianurile manifestă proprietăţi de reducător, iar în reacţiile cu unii reducători puternici HSCN și sărurile lui se comportă ca oxidanţi.

Reactivul de grupă $AgNO_3$ formează cu anionul SCN^- precipitatul alb cazeinic AgSCN, insolubil în acizi minerali diluaţi, însă solubil în soluţii de NH_3, $Na_2S_2O_3$, KCN și exces de SCN^-.

Pentru identificarea anionului SCN^- se aplică următoarele reacţii.

12.5.1. Reacţia cu clorura de fier (III) $FeCl_3$

Sărurile de fier trivalent în mediu acid colorează soluţiile tiocianurilor în roșu (ca sângele).

$$Fe^{3+} + nSCN^- = [Fe(SCN)_n]^{3-n}$$

Reacţia este împiedicată de anionii acizilor oxigenaţi (PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} ș. a.), anionul F^- (se formează complexul incolor mai stabil $[FeF_6]^{3-}$) și anionul NO_2^- (formează compusul NOSCN de culoare roşie).

Efectuarea reacţiei. La 2-3 picături soluţie de KSCN se adaugă 1-2 picături de acid clorhidric și 3-5 picături soluţie de $FeCl_3$. Se observă obţinerea unei soluţii de culoarea sângelui. Reacţia se efectuează în mediul acid pentru a evita precipitarea $Fe(OH)_3$ (în urma hidrolizei).

12.5.2. Reacţia cu sărurile de cobalt (II)

La acţiunea sărurilor de cobalt (II) cu soluţiile de sulfocianură apare o coloraţie albastră-intens, provocată de formarea anionului complex $[Co(SCN)_4]^{2-}$.

$$Co(NO_3)_2 + 4NH_4SCN = [Co(SCN)_4](NO_3)_2$$

$$Co^{2+} + 4SCN^- = [Co(SCN)_4]^{2-}$$

Complexul este mai stabil în solvenţi organici.

Efectuarea reacţiei. Într-o eprubetă se iau 2-3 picături de soluţie a unei sări de cobalt (II), se adaugă puţin NH_4SCN cristalin sau câteva picături de soluţie saturată de NH_4SCN și conţinutul eprubetei se agită bine (până când se dizolvă toată sarea). Se observă apariţia coloraţiei albastre.

12.6. Reacţiile de identificare ale anionului sulfură (S^{2-})

S^{2-} este anionul acidului sulfhidric (sulfura de hidrogen), care reprezintă o soluţie apoasă a gazului incolor H_2S, cu miros de ouă alterate, foarte toxic. Acidul sulfhidric este acid bibazic foarte slab, reducător puternic, în prezenţa oxigenului din aer se oxidează depunând sulf. Sub acţiunea oxidanţilor puternici H_2S se oxidează până la H_2SO_4. Majoritatea sărurilor lui sunt greu solubile în apă. Unele din ele nu se dizolvă nici în acizi. Sulfurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase sunt solubile în apă. De asemenea e solubilă sulfura de amoniu. Ușor solubile sunt și toate sărurile acide, adică hidrogenosulfurile.

Soluţiile apoase de sulfuri ale metalelor alcaline și de amoniu dizolvă sulful și se transformă în polisulfuri:

$$(NH_4)_2S + S = \underset{\text{disulfură de amoniu}}{(NH_4)_2S_2}$$

$$(NH_4)_2S_2 + S = \underset{\text{trisulfură de amoniu}}{(NH_4)_2S_3}$$

Reactivul de grupă $AgNO_3$ precipită anionul S^{2-} în formă de Ag_2S - precipitat negru, solubil în acid azotic diluat la încălzire.

Pentru identificarea anionului S^{2-} pot fi folosite următoarele reacţii.

12.6.1. Reacţia cu acizii minerali

Acizii minerali diluaţi descompun majoritatea sulfurilor cu eliminarea gazului H_2S.

$$Na_2S + 2HCl = H_2S\uparrow + 2NaCl$$

sau în formă ionică:

$$S^{2-} + 2H^+ = H_2S\uparrow$$

Degajarea sulfurii de hidrogen ușor se recunoaște după miros sau după înnegrirea hârtiei de filtru îmbibate cu soluţie de acetat de plumb:

$$H_2S + Pb(CH_3COO)_2 = PbS\downarrow + 2CH_3COOH$$

Efectuarea reacţiei. La 2-3 picături soluţie Na_2S se adaugă (în nişă!) 4-5 picături de acid clorhidric diluat și se astupă eprubeta cu un dop cu pâlnie mică. Pâlnia se acoperă cu o hârtie de filtru, umezită cu soluţie de acetat de plumb. Se observă înnegrirea hârtiei.

12.6.2. Reacţia cu sărurile de cadmiu

Sărurile de cadmiu dau cu anionul S^{2-} un precipitat caracteristic galben – CdS.

$$\mathrm{CdCl_2 + H_2S = CdS\downarrow + 2HCl}$$

$$\mathrm{Cd^{2+} + H_2S = CdS\downarrow + 2H^+}$$

Și sărurile altor cationi formează cu anionul S^{2-} compuși greu solubili diferit coloraţi.

12.6.3. Reacţia cu nitroprusiatul de sodiu $Na_2[Fe(CN)_5NO]$

Nitroprusiatul de sodiu în soluţie alcalină, formează cu anionul S^{2-} un complex colorat în roșu-violet:

$$\mathrm{Na_2[Fe(CN)_5NO] + Na_2S = Na_4[Fe(CN)_5NOS]}$$

sau în formă ionică:

$$\mathrm{[Fe(CN)_5NO]^{2-} + S^{2-} = [Fe(CN)_5NOS]^{4-}}$$

Coloraţia roșie-violetă dispare la acidulare.

Efectuarea reacţiei. La o picătură soluţie de Na_2S se adaugă câte o picătură soluţii de bază alcalină și de nitroprusiat de sodiu. Se observă apariţia coloraţiei roşii-violete.

Reacţia poate fi efectuată și altfel: într-o eprubetă se iau 3 - 4 picături soluţie de Na_2S și se adaugă (în nişă!) 4 - 5 picături de soluţie a acidului clorhidric diluat. Deasupra eprubetei se ţine o hârtie îmbibată cu soluţie de nitroprusiat de sodiu și cu soluţie de NH_3. Hârtia se colorează în roșu-violet din cauza contactului cu H_2S ce se degajă.

Reacţia e împiedicată de ionul SO_3^{2-}.

Pentru identificarea anionului S^{2-} pot fi utilizate și reacţiile de oxidare cu $KMnO_4$ (are loc decolorarea soluţiei acide de $KMnO_4$ și formarea sulfului elementar), H_2O_2 (depunerea S) și $K_2Cr_2O_7$ (se formează sulf elementar și culoarea oranj a $K_2Cr_2O_7$ trece în verde a Cr^{3+}).

12.7. Reacţiile de identificare ale anionului iodat (IO_3^-)

IO_3^- este anionul acidului iodic HIO_3, care este un acid tare. Sărurile acidului iodic sunt numite iodaţi. Majoritatea acestor săruri sunt greu solubile în apă. Ușor se dizolvă în apă iodaţii alcalini și de magneziu.

Reactivul de grupă $AgNO_3$ precipită ,anionul IO_3^- sub formă de $AgIO_3$ - precipitat alb cazeinic, ușor solubil în amoniac și greu solubil în acid azotic diluat. La încălzire cu acid clorhidric, iodatul de argint trece în AgCl cu degajare de Cl_2 și formare de ICl_3.

Pentru identificarea anionului IO_3^- se aplică următoarele reacţii.

12.7.1. Reacţia cu sulfat de fier (II) $FeSO_4$

Ionii de Fe(II) în mediu acid reduc anionii IO_3^- la iod elementar:

$$2KIO_3 + 10FeSO_4 + 6H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + I_2 + 6H_2O$$

sau în formă ionică:

$$2IO_3^- + 10Fe^{2+} + 12H^+ = 10Fe^{3+} + I_2 + 6H_2O$$

Iodul elementar se recunoaște: după propria-i culoare, după coloraţia violetă a unui solvent organic (cloroform, benzen etc.), sau cu ajutorul amidonului.

Efectuarea reacţiei. La câteva picături soluţie de $FeSO_4$ se adaugă același volum de acid sulfuric diluat, 6-8 picături de cloroform (sau benzen) și cu picătura soluţie de KIO_3. Amestecul se agită; se observă colorarea stratului organic în violet.

Același efect se obţine, dacă în calitate de reducător se ia soluţie de tiocianură:

$$6IO_3^- + 5SCN^- + H^+ + 2H_2O = 5SO_4^{2-} + 3I_2 + 5HCN$$

Reducătorii mai puternici (S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$) reduc în mediu acid iodaţii, iniţial până la I_2, iar în exces de reactiv până la anionul I^-

12.7.2. Reacţia cu acetatul de plumb $(CH_3COO)_2Pb$

Acetatul de plumb precipită anionul IO_3^- în formă de $Pb(IO_3)_2$ - precipitat alb, puţin solubil în acid azotic diluat:

$$2KIO_3 + Pb(CH_3COO)_2 = Pb(IO_3)_2\downarrow + 2CH_3COOK$$

$$IO_3^- + Pb^{2+} = Pb(IO_3)_2\downarrow$$

12.8. Lucrare de laborator

De efectuat reacţiile analitice ale anionilor din grupa II analitică.

12.9. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Studiaţi şi recapitulaţi următoarele subiecte:

1. Reacţiile comune ale anionilor din grupa II analitică, acţiunea reactivului de grupă.
2. Reacţiile analitice specifice ale anionilor din grupa II analitică.
3. Reacţiile farmacopeice ale anionilor din grupa II analitică.

II. Exerciţii

1. De ce reactivul de grupă $AgNO_3$ se utilizează în prezenţa acidului azotic?
2. Scrieți ecuațiile ionice pentru reacțiile anionilor din grupa a doua cu azotatul de argint. Indicați proprietățile distinctive ale precipitatelor.
3. Ce se întâmplă dacă amestecul de AgCl, AgBr și AgI este tratat cu o soluție apoasă de amoniac?
4. De ce ar trebui să fie adăugată apa de clor cu picătură atunci când sunt identificaţi ioni de bromură și iodură?
5. La tratarea soluției de analizat cu apa de clor, HCl diluat și cloroform, stratul organic se colorează în galben-cafeniu. Ce anion e posibil sa fie prezent în soluție?
6. La tratarea soluției de analizat cu $AgNO_3$ se formează precipitat de culoare galbenă, insolubil în NH_3 și HNO_3. Ce anion e posibil sa fie prezent în soluție?
7. Care anion formează compuși cu miros de migdalii?

13. ANALIZA ANIONILOR DIN GRUPA III ANALITICĂ

Grupa III analitică de anioni include ionii: NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^- ș. a. Acești anioni nu sunt precipitaţi de reactivii $AgNO_3$ și $BaCl_2$.

13.1. Reacţiile de identificare ale nitrat (azotat) anionului (NO_3^-)

NO_3^- este anionul acidului azotic HNO_3, care reprezintă unul din cei mai tari acizi. Majoritatea azotaţilor sunt solubili în apă (excepţie fac azotaţii bazici de bismut și mercur bivalent).

Acidul azotic și azotaţii în mediu acid sunt oxidanţi energici, reducându-se la NO_2 sau NO. În unele cazuri reducerea anionului NO_3^- poate să aibă loc până la N_2 sau chiar până la NH_3.

Din cauza solubilităţii bune a azotaţilor pentru identificarea lor nu se aplică reacţii de precipitare, se aplică practic numai reacţii de reducere cu diferiţi reducători.

13.1.1. Reacţia de reducere cu Cu

Cuprul metalic în prezenţa acidului sulfuric reduce anionul NO_3^- la NO, care este un gaz incolor:

$$3Cu + 8NaNO_3 + 4H_2SO_4 = 3Cu(NO_3)_2 + 4Na_2SO_4 + 2NO + 4H_2O$$

Oxidul de azot (II), combinându-se cu O_2 din aer, formează NO_2 de culoare brună-roșcată.

$$2NO + O_2 = 2NO_2\uparrow$$

sau în formă ionică:

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ = 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$

Efectuarea reacţiei. Se iau într-o eprubetă 4-5 picături soluţie a unei sări a acidului azotic, se adaugă 5-6 picături de acid sulfuric concentrat, o bucăţică de Cu și se încălzește (în nișă!). Se observă apariţia gazului brun.

13.1.2. Reacţia de reducere cu Al sau Zn

Aluminiul și zincul în mediu alcalin reduc anionul NO_3^- până la NH_3:

$$8Al + 3KNO_3 + 21KOH + 18H_2O = 3NH_3\uparrow + 8K_3[Al(OH)_6]$$

sau în formă ionică:

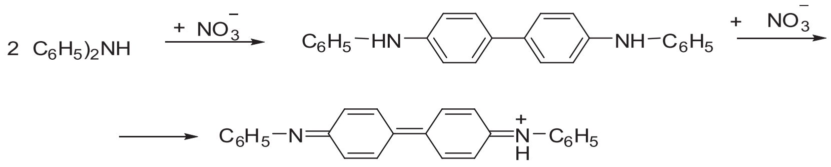
$$8Al + 3NO_3^- + 21OH^- + 18H_2O = 3NH_3 \uparrow + 8[Al(OH)_6]^{3-}$$

Efectuarea reacţiei. Într-o eprubetă se iau 3-4 picături soluţie de KNO_3 sau $NaNO_3$, se adaugă 6-8 picături soluţie de NaOH sau KOH și se introduc 1-2 bucăţele de aluminiu sau zinc. Pentru a accelera reacţia, conţinutul eprubetei se încălzește puţin, dar îndată ce amoniacul începe să se degaje activ, încălzirea se oprește. Amoniacul degajat se recunoaște după miros: după înălbăstrirea hârtiei roșii de turnesol sau înroșirea hârtiei incolore de fenolftaleină; după înnegrirea hârtiei de filtru, umezite cu soluţie de $Hg_2(NO_3)_2$; după colorarea în brun-roșcat a hârtiei de filtru, umezite cu soluţie de reactiv Nessler.

Reacţia este împiedicată de ionii NH_4^+ ,NO_2^-, CN^-, SCN^- ș. a. care conţin azot, fiindcă în aceleași condiţii pol fi descompuși sau reduși, dând amoniac. Pentru identificarea anionului dintr-o soluţie, în care e posibilă și prezenţa ionilor enumeraţi mai sus, aceștia trebuie să fie în prealabil înlăturaţi (CN^- și SCN^- se precipită cu acetat de argint în mediu de acid acetic, NO_2^- se descompune la fierbere cu NH_4Cl sau $CO(NH_2)_2$, iar ionul NH_4^+ cu bază alcalină).

13.1.3. Reacţia cu difenilamina (*farmacopeică*)

Difeniilamina este oxidată de azotaţi în mediu acid, formând un compus chinoidic de culoare albastră-închis:



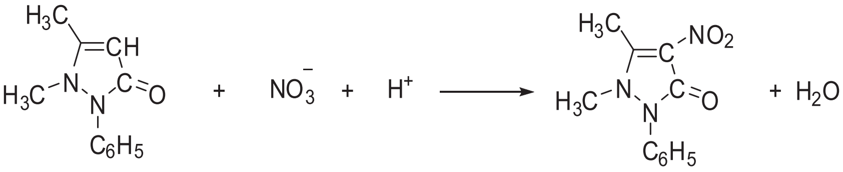
Efectuarea reacţiei. Pe o sticlă de ceas (sau într-o adâncitură a unei plăci de porţelan) se toarnă 3 picături soluţie de difenilamină, 5 picături de H_2SO_4 concentrat și 2 picături de soluţie a unei săruri a acidului azotic. Se observă apariţia culorii albastre.

Difenilamina analogic poate fi oxidată și de anionii $N0_2^-$, BrO_3^-, IO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$ și de alţi oxidanţi.

Reducătorii puternici (S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ etc.) care sunt oxidaţi de amestecul de HNO_3 și H_2SO_4, împiedică reacţia.

13.1.4. Reacţia cu antipirină

Antipirina formează cu anionul NO_3^-, în mediu puternic acid, nitroantipirină de culoare roșie:



La diluare culoarea roșie trece în roșu-carmin.

Efectuarea reacţiei. La 2 picături soluţie de $NaNO_3$ (sau alt azotat) se adaugă o picătură soluţie apoasă de antipirină cu partea de masă egală cu 5 % și 3 picături de H_2SO_4 concentrat, apoi amestecul se agită cu precauţie: apare o culoare roșie-intens.

Cu ajutorul acestei reacţii se pot diferenţia azotaţii de azotiţi.

13.1.5. Reacţia cu $FeSO_4$

Sulfatul de fier (II) este oxidat de azotaţi în mediu de acid sulfuric concentrat la sulfat de fier (III), iar excesul de sulfat de fier (II) formează cu oxidul de azot (II) rezultat din reacţie o combinaţie coordinativă de culoare brună $[Fe(NO)]SO_4$.

$$2NaNO_3 + 6FeSO_4 + 4H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$FeSO_4 + NO = [Fe(NO)]SO_4$$

sau în formă ionică:

$$2NO_3^- + 6Fe^{2+} + 8H^+ = 6Fe^{3+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$Fe^{2+} + NO = [Fe(NO)]^{2+}$$

Efectuarea reacţiei. Se iau într-o eprubetă 2 picături soluţie de $NaNO_3$ și un cristal de $FeSO_4$, apoi se adaugă încet pe pereţii eprubetei o picătură de H_2SO_4 concentrat. În locul de contact al celor două lichide ia naștere un inel brun. Un efect analogic dă și ionul NO_2^-. Reacţia este împiedicată și de anionii I^- și Br^- (din cauza oxidării lor de către H_2SO_4 concentrat la iod, și, respectiv, brom elementar).

13.2. Reacţiile de identificare ale nitrit (azotit) anionului (NO_2^-)

NO_2^- este anionul acidului azotos HNO_2, care nu este cunoscut în stare liberă, ci numai în soluţii apoase diluate. La dezlocuirea din săruri cu ajutorul acizilor HNO_2 se descompune în NO, NO_2 și apă.

Acidul azotos și sărurile lui acţionează ca oxidanţi cu reducători puternici (S^{2-}, SO_3^{2-}, I^-, Fe^{2+} etc.) și ca reducători cu oxidanţi puternici (MnO_4^-, PbO_2, MnO_2, ClO_3^- etc.).

Sărurile acidului azotos sunt compuși relativ stabili. În stare solidă unele din ele ($NaNO_2$, KNO_2) se topesc fără descompunere, altele ($AgNO_2$, NH_4NO_2, $Ba(NO_2)_2$ etc.) la calcinare se descompun. Majoritatea sărurilor acidului azotos sunt solubile în apă. Cel mai puţin solubil e azotitul de argint (3,8 g/l). Pentru anionul NO_2^- este caracteristic formarea unor compuși complecși, de exemplu: $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ ș. a. Pentru identificarea anionului NO_2^- se folosesc următoarele reacţii:

13.2.1. Reacţia cu H_2SO_4 (*farmacopeică*)

Acidul sulfuric diluat, chiar la rece, substituie din azotiţi acidul azotos, care se descompune în NO, NO_2 și apă.

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + Na_2SO_4$$

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2\uparrow$$

Efectuarea reacţiei. La 3-4 picături soluţie de $NaNO_2$ se adaugă 6-8 picături de acid sulfuric. Se observă degajarea gazului brun-roșcat NO_2. Reacţia nu este împiedicată de prezenţa în soluţia de analizat a anionului NO_3^-. După cum se vede din ecuaţia prezentată mai sus, HNO_2 descompunându-se, trece parţial în HNO_3. Deci această reacţie nu poate fi utilizată pentru separarea anionului NO_2^- cu scopul identificării ulterioare a anionului NO_3^- în soluţia de analizat.

13.2.2. Reacţia de reducere cu KI

Iodura de potasiu în mediu acid este oxidată de azotiţi până la iod elementar:

$$2KI + 2KNO_2 + 2H_2SO_4 = I_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O + 2K_2SO_4$$

sau în formă ionică:

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ = I_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

Efectuarea reacţiei. La 3-4 picături soluţie de KNO_2 (sau $NaNO_2$) se adaugă 4-5 picături de acid acetic și același volum de soluţie de Kl. Iodul elementar se recunoaște cu amidonul (coloraţie albastră) sau prin agitarea soluţiei cu un solvent organic (coloraţie violetă). Reacţia este împiedicată de alţi oxidanţi (NO_3^-, BrO_3^- etc.).

13.2.3. Reacţia de oxidare cu $KMnO_4$

Permanganatul de potasiu în mediu de acid sulfuric diluat este decolorat de sărurile acidului azotos:

$$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 = 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

sau în formă ionică:

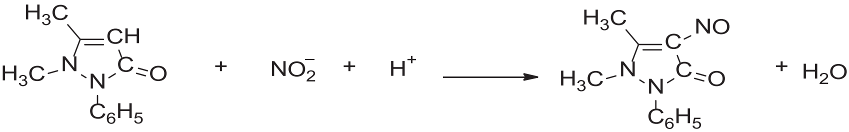
$$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ = 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Reacţia este împiedicată de alţi reducători, însă în lipsa lor, ea poate fi aplicată pentru identificarea anionului NO_2^- în prezenţa anionului NO_3^-.

Efectuarea reacţiei. Se iau într-o eprubetă 2-3 picături soluţie de $KMnO_4$ și 3-4 picături de H_2SO_4 diluat. Amestecul obţinut se încălzește până la 50-60 °C, apoi se adaugă câteva picături soluţie de KNO_2 sau $NaNO_2$. Se observă decolorarea soluţiei de $KMnO_4$.

13.2.4. Reacţia cu antipirina (*farmacopeică*)

Antipirina formează cu azotiţii în mediu acid nitrozoantipirina de culoare verde:



Efectuarea reacţiei. La 5 picături soluţie apoasă de antipirină (cu partea de masă a antipirinei egală cu 5 %) se adaugă 2 picături soluţie de $NaNO_2$ și o picătură de H_2SO_4 concentrat. Amestecul obţinut se agită cu o baghetă de sticlă. Se observă apariţia culorii verzi.

13.2.5. Reacţia cu sulfatul de fier(II) $FeSO_4$

Sulfatul de fier (II) reduce în mediu slab acid anionul NO_2^- până la NO, care formează cu excesul de $FeSO_4$ complexul $[Fe(NO)]SO_4$ de culoare brună.

$$2NaNO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

$$FeSO_4 + NO = [Fe(NO)]SO_4$$

sau în formă ionică:

$$2NO_2^- + 2Fe^{2+} + 4H^+ = 2Fe^{3+} + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

$$Fe^{2+} + NO = [Fe(NO)]^{2+}$$

Spre deosebire de anionul NO_3^-, azotiţii pot fi reduşi cu $FeSO_4$ și în prezenta acidului acetic diluat. În aceste condiţii reacţia este aplicată pentru recunoașterea anionului NO_2^- în prezenta ionului NO_3^-.

Anionul NO_2^- mai poate fi recunoscut prin reacţia cu $Co(NO_3)_2$ și o sare de potasiu (se formează precipitatul $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ sau cu acidul sulfanilic și α-naftilamina în mediu de acid azotic (se formează un colorant roșu).

13.3. Reacţiile de identificare ale acetat anionului (CH_3COO^-)

CH_3COO^- este anionul acidului acetic CH_3COOH. Acesta reprezintă un acid slab, monobazic. Aproape toate sărurile acidului acetic sunt solubile în apă. Mai puţin solubile sunt acetatul de mercur (I) și acetatul de argint. Pentru identificarea ionului CH_3COO^- se folosesc următoarele reacţii.

13.3.1. Reacţia cu acid sulfuric H_2SO_4

Acidul sulfuric substituie acidul acetic din sărurile lui:

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$$

sau în formă ionică:

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$$

Acidul acetic se recunoaște după mirosul lui caracteristic.

Efectuarea reacţiei. La 3-4 picături soluţie de CH_3COONa se adaugă 4-5 picături de acid sulfuric diluat. Amestecul se încălzește puţin și apoi se miroase. Se simte un miros caracteristic de oţet.

13.3.2. Reacţia cu alcool etilic C_2H_5OH (*farmacopeică*)

Alcoolul etilic formează cu sărurile acidului acetic în prezenta H_2SO_4 concentrat acetatul de etil cu miros caracteristic de fructe verzi:

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Încălzirea și prezenţa catalizatorului (un cristal de $AgNO_3$) accelerează reacţia.

Efectuarea reacţiei. Se iau într-o eprubetă 10 picături soluţie de CH_3COONa, 15 picături de alcool etilic și tot atâta acid sulfuric concentrat. După 2-3 min de încălzire, conţinutul eprubetei se varsă într-o ceașcă de porţelan cu apă rece. Esterul format $CH_3COOC_2H_5$ se recunoaște după mirosul plăcut de fructe.

13.3.3. Reacţia cu clorura de fier (III) $FeCl_3$ (*farmacopeică*)

Clorura de fier (III) formează cu acetaţii un compus coordinativ solubil de culoare roșie-brună, care la diluare cu apă și încălzire ușoară, hidrolizează, formând precipitatul roșu-brun de acetat bazic de fier (III).

Ecuaţia globală:

$$CH_3COONa + FeCl_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2CH_3COO\downarrow + NaCl + 2HCl$$

sau în formă ionică:

$$CH_3COO^- + Fe^{3+} + 2H_2O = Fe(OH)_2CH_3COO\downarrow + 2H^+$$

Efectuarea reacţiei. La 10 picături soluţie de CH_3COONa se adaugă 2 picături soluţie de $FeCl_3$. Apare o coloraţie roșie de nuanţa ceaiului, care, după diluare cu apă și fierbere, trece în precipitat roșu-brun.

Reacţia este împiedicată de prezenta anionilor I^- (sunt oxidaţi de Fe^{3+} la iod elementar de culoare roșie-brună), SCN^- (formarea complexului de culoare roșie-aprins), CO_3^{2-}, PO_4^{3-} ș. a. (care precipită ionul de fier(III)). Acești anioni, ușor pot fi înlăturaţi din soluţia de analizat prin acţiunea cu reactivii $Ba(NO_3)_2$ și $AgNO_3$.

13.4. Lucrare de laborator

De efectuat reacţiile analitice ale anionilor din grupa III.

13.5. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Studiaţi şi recapitulaţi următoarele subiecte:

1. Reacţiile analitice specifice ale anionilor din grupa III analitică.
2. Reacţiile farmacopeice ale anionilor din grupa III analitică.

II. Exerciţii

1. Cum pot fi separaţi anionii grupei III analitice de anionii grupelor I şi II?
2. Ce reactivi se aplică pentru efectuarea reacțiilor farmacopeice la identificarea anionului de CH_3COO^-?
3. Ce reactivi se aplică pentru efectuarea reacțiilor farmacopeice la identificarea anionului de NO_2^-?
4. Ce reactivi se aplică pentru efectuarea reacțiilor farmacopeice la identificarea anionului de NO_3^-?
5. Care este efectul analitic al reacției farmacopeice a anionului CH_3COO^- cu H_2SO_4 şi C_2H_5OH?
6. Care anioni pot fi identificați cu antipirina?

14. ANALIZA AMESTECULUI DE ANIONI DIN GRUPELE I - III ANALITICE

Se presupune că în soluţia de analizat sunt prezente săruri solubile ale anionilor din grupele I-III (adică săruri ale metalelor alcaline sau de amoniu).

14.1. Încercări preliminare

a) Stabilirea caracterului mediului soluţiei de analizat. Reacţia mediului se determină cu hârtie indicatoare universală. Reacţia acidă (pH < 2) a soluţiei de analizat indică prezenţa acizilor tari liberi și lipsa în ea a anionilor CO_3^{2-}, SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$. Dacă soluţia acidă nu are miros, înseamnă că în ea lipsesc anionii S^{2-} și NO_2^-.

În mediu acid, de regulă, nu pot fi prezenţi concomitent reducători și oxidanţi (I^- și NO_2^-; I^- și IO_3^-; S^{2-} și BrO_3^- etc.). Aceasta devine evident dacă consultăm Tabelul 7, în care sunt incluse potenţialele standard ale perechilor de oxido-reducere respective. Arsenaţii și arseniţii nu pot exista împreună cu anionii S^{2-} în mediu acid din cauza precipitării sulfurilor de arsen (As_2S_5, As_2S_3). În cazul când reacţia soluţiei de analizat este neutră sau alcalină e posibilă prezenţa diferiţilor anioni.

b) Proba pentru anionii din grupa I. La 3-4 picături de soluţie neutră sau slab alcalină se adaugă 4-5 picături soluţie de $BaCl_2$. Formarea precipitatului indică prezenţa anionilor din grupa I analitică.

Dacă la adăugarea soluţiei de $BaCl_2$ la soluţia neutră de analizat nu se formează precipitat, reiese că majoritatea anionilor grupei I lipsesc. Excepţie fac ionii $S_2O_3^{2-}$, BO_2^-, AsO_3^{3-} și BrO_3^- care pot, totuși, fi prezenţi, deoarece aceștia, cu ionul Ba^{2+}, formează precipitate numai în soluţii concentrate.

c) Proba pentru anionii din grupa II. La 2-3 picături soluţie de analizat se adaugă câteva picături soluţie diluată de acid azotic până la pH = 1-2 și 4-5 picături soluţie de $AgNO_3$. Formarea precipitatului indică prezenţa anionilor din grupa II analitică. Culoarea lui atestă prezenţa sau lipsa anionului S^{2-}.

d) Proba pentru anionii-oxidanţi. Trei-patru picături soluţie de analizat se acidulează cu acid sulfuric diluat și la amestecul obţinut se adaugă întâi 1-2 picături de soluţie KI, apoi câteva picături soluţie de amidon. În prezenta anionilor-oxidanţi (IO_3^-, BrO_3^-, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, NO_2^-, NO_3^-) soluţia se va colora în albastru (în urma eliminării iodului elementar).

e) Proba pentru anionii-reducători. Câteva picături soluţie de analizat se acidulează cu acid sulfuric diluat şi se încălzeşte uşor, după care se adaugă cu picătura soluţie diluată de $KMnO_4$. Decolorarea acesteia este un semn al prezenţei anionilor-reducători (S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, I^-, Br^-, NO_2^-, Cl^-, $C_2O_4^{2-}$, CN^-, SCN^-) în soluţia de analizat.

Tabelul 7

Potenţialele standard de oxidare E° în raport cu potenţialul electrodului standard de hidrogen la 25 °C

Forma oxidată	+ nē	Forma redusă	E°, V
$MnO_4^- + 4H^+$	+ 3 ē	$MnO_2 + 2H_2O$	+1.69
$2BrO_3^- + 12H^+$	+ 10 ē	$Br_2 + 6H_2O$	+1.52
$MnO_4^- + 8H^+$	+5 ē	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$BrO_3^- + 6H^+$	+ 6 ē	$Br^- + 3H_2O$	+1.45
$2HNO_2 + 6H^+$	+ 6 ē	$N_2\uparrow + 4H_2O$	+1.44
$Cl_2\uparrow$	+ 2 ē	$2Cl^-$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	+6 ē	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$2HNO_2 + 4H^+$	+ 4 ē	$N_2O\uparrow + 3H_2O$	+1.29
$2NO_3^- + 12H^+$	+ 10 ē	$N_2\uparrow + 6H_2O$	+1.24
$O_2\uparrow + 4H^+$	+ 4 ē	$2H_2O$	+1.23
$2IO_3^- + 12H^+$	+ 10 ē	$I_2 + 6H_2O$	+1.19
Br_2	+ 2ē	$2Br^-$	+1.09
$IO_3^- + 6H^+$	+ 6 ē	$I^- + 3H_2O$	+1.08
$HNO_2 + H^+$	+ ē	$NO\uparrow + H_2O$	+0.98
$NO_3^- + 4H^+$	+ 3 ē	$NO\uparrow + 2H_2O$	+0.96
$NO_3^- + 3H^+$	+ 2 ē	$HNO_2 + H_2O$	+0.94
$NO_3^- + 2H^+$	+ ē	$NO_2\uparrow + H_2O$	+0.80
$(SCN)_2\uparrow$	+ 2 ē	$2SCN^-$	+0.77
$H_3AsO_4 + 2H^+$	+ 2ē	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0.56
$I_2\uparrow$	+ 2 ē	$2I^-$	+0.54
$(CN)_2\uparrow + 2H^+$	+ 2 ē	$2HCN$	+0.37
$HCNO + 2H^+$	+ 2 ē	$HCN + H_2O$	+0.35
$SO_4^{2-} + 10H^+$	+ 8 ē	$H_2S\uparrow + 4H_2O$	+0.31
$2SO_4^{2-} + 10H^+$	+ 8 ē	$S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	+0.29
$S\downarrow + 2H^+$	+ 2 ē	$H_2S\uparrow$	+0.17
$SO_4^{2-} + 4H^+$	+ 2 ē	$H_2SO_3 + H_2O$	+0.17
$S_4O_6^{2-}$	+2 ē	$2S_2O_3^{2-}$	+0.09

f) Proba pentru anionii-reducători puternici. La câteva picături soluţie de analizat în mediu neutru sau slab acid se adaugă cu picătura soluţie diluată de I_2 în KI. Decolorarea acesteia indică prezenţa în soluţia de analizat a anionilor-reducători puternici (SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}, S^{2-}).

g) Proba pentru anionii acizilor volatili sau care ușor se descompun. La 5-6 picături soluţie de analizat se toarnă 8-10 picături de acid sulfuric diluat. În cazul eliminării unor bule de gaz se conchide că sunt prezenţi anionii CO_3^{2-}, NO_2^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} și posibil CN^- și CH_3COO^-.

Dacă soluţia acidulată încălzită nu are miros specific, reiese că în ea lipsesc anionii NO_2^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, CN^- și CH_3COO^-.

Eliminarea I_2 și Br_2 la încălzirea soluţiei cu acid sulfuric diluat poate fi cauzată de oxidarea anionilor I^- și Br^- de anionii-oxidanţi sau reducerea anionilor IO_3^- și BrO_3^- de unii reducători.

Acţiunea diverșilor reactivi asupra anionilor este prezentată în *Tabelul 8.*

14.2. Identificarea anionilor

Luând drept bază rezultatele obţinute în experienţele preliminare, se trece la identificarea diferiţilor anioni.

Spre deosebire de analiza cationilor, majoritatea anionilor se identifică prin reacţii fracţionate. Reactivii selectivi, comuni și de grupă se folosesc la analiza anionilor nu atât pentru separarea grupelor și subgrupelor, cât pentru identificarea lor.

Totuși, unele dificultăţi pot fi întâlnite la analiza amestecului de anioni, mai ales în cazurile prezenţei concomitente a I^- și Br^-, SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$, NO_2^- și NO_3^- etc. În aceste cazuri se procedează astfel:

a) Identificarea anionului SO_4^{2-} în prezenţa lui $S_2O_3^{2-}$

Intr-o eprubetă conică se iau 4-5 picături soluţie de analizat și se toarnă același volum soluţie de acid clorhidric. În cazul prezenţei anionului $S_2O_3^{2-}$ se elimină gazul SO_2 și se depune S elementar. După centrifugare precipitatul se aruncă, iar la centrifugat se adaugă soluţie de $BaCl_2$. Formarea precipitatului alb indică prezenţa anionului SO_4^{2-}.

Pentru identificarea anionului SO_4^{2-} poate fi folosită și reacţia cu rodizonatul de bariu.

Tabelul 8

Produsele reacţiilor anionilor cu unii reactivi

Anionii	**Reactivii, efectele analitice**					
	$BaCl_2$ pH = 7	**$AgNO_3$ + HNO_3**	**H_2SO_4 (diluat)**	**KI + H_2SO_4**	**$KMnO_4$ + H_2SO_4**	**I_2**
SO_4^{2-}	$BaSO_4$↓, alb	-	-	-	-	-
SO_3^{2-}	$BaSO_3$↓, alb	-	SO_2↑	-	se decolorează	se decolorează
CO_3^{2-}	$BaCO_3$↓, alb	-	CO_2↑	-	-	-
$S_2O_3^{2-}$	$BaS_2O_3^*$↓, alb	-	SO_2↑, S↓	-	se decolorează	se decolorează
PO_4^{3-}	$BaHPO_4$↓, alb	-	-	-	-	-
$C_2O_4^{2-}$	BaC_2O_4↓, alb	-	-	-	se decolorează la încălzire	-
$B_4O_7^{2-}$	$BaB_4O_7^*$↓, alb	-	-	-	-	-
AsO_4^{3-}	$Ba_3(AsO_4)_2$↓, alb	-	-	I_2	-	-
AsO_3^{3-}	$Ba_3(AsO_3)_2^*$↓, alb	-	-	-	se decolorează	se decolorează
BrO_3^-	$Ba(BrO_3)_2^*$↓, alb	-	-	I_2	-	-
IO_3^-	$Ba(IO_3)_2$↓, alb	$AgIO_3$↓, alb	-	I_2	-	-
CrO_4^{2-}	$BaCrO_4$↓, galben	-	$Cr_2O_7^{2-}$ oranj	I_2	-	-
Cl^-	-	AgCl↓, alb	-	-	se decolorează	-
Br^-	-	AgBr↓, galben-pal	-	-	Br_2	-
I^-	-	AgI↓, galben	-	-	I_2	-
SCN^-	-	AgSCN↓, alb	-	-	se decolorează	-
CN^-	-	AgCN↓, alb	-	-	se decolorează	-
S^{2-}	-	Ag_2S↓, negru	H_2S↑, miros	-	se decolorează	se decolorează
NO_3^-	-	-	-	I_2	-	-
NO_2^-	-	-	NO_2↑ roșcat	I_2	se decolorează	-
CH_3COO^-	-	-	CH_3COOH, miros	-	--	-

b) Identificarea anionului SO_3^{2-} în prezenţa anionilor $S_2O_3^{2-}$ și S^{2-}

Se iau într-o eprubetă conică 5-6 picături soluţie de analizat, se toarnă același volum soluţie de $SrCl_2$ și se centrifughează. Ionii SO_3^{2-} formează precipitatul $SrSO_3$, pe când anionii $S_2O_3^{2-}$ și S^{2-} rămân în centrifugat. Precipitatul se spală și se tratează cu acid clorhidric. Eliminarea gazului SO_2 se identifică cu ajutorul unei hârtii de filtru îmbibată cu o soluţie de KIO_3 și amidon ţinută deasupra eprubetei în care are loc reacţia. Sub acţiunea lui SO_2 hârtia se înălbăstrește, fiindcă IO_3^- este redus la iod elementar, care formează cu amidonul un compus de absorbţie complex de culoare albastră.

c) Identificarea ionului CO_3^{2-} în prezenţa ionilor SO_3^{2-} şi $S_2O_3^{2-}$

Prezenţa ionilor SO_3^{2-} şi $S_2O_3^{2-}$ în soluţia de analizat împiedică reacţia de identificare a ionului CO_3^{2-} cu acizi minerali, ceea ce se explică prin faptul ca SO_2, de asemenea, conduce la tulburarea apei de var (se formează precipitatul alb $CaSO_3$). Pentru a evita acest lucru, anionii SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$ se oxidează în prealabil. Pentru aceasta la soluţia de analizat, înainte de a adăuga acid, se toarnă un surplus (6-7 picături) soluţie de H_2O_2 sau $KMnO_4$. Apoi se adaugă același volum de acid clorhidric diluat și eprubeta se închide repede cu un dop de gumă, în care e introdusă o pipetă încovoiată, (*fig. 16*), în care se găsesc 2-3 picături apă de var. Se observă tulburarea soluţiei de $Ca(OH)_2$.

d) Identificarea ionilor PO_4^{3-} şi AsO_4^{3-} în cazul prezenţei lor concomitente. Anionul AsO_4^{3-} se recunoaște ușor trecând prin soluţia de analizat, puternic acidulată cu acid clorhidric, un curent de gaz H_2S. Precipitatul se centrifughează și se aruncă, iar în centrifugat se identifică anionul PO_4^{3-} cu molibdatul de amoniu sau cu mixtura magneziană.

e) Identificarea anionului $C_2O_4^{2-}$ în prezenţa altor reducători

La o porţiune soluţie de analizat se adaugă $CaCl_2$ în mediu de acid acetic. Anionii grupei II și III rămân în soluţie, iar în precipitat se vor afla aproape toţi anionii din grupa I analitică. Precipitatul se spală, apoi se tratează cu acid sulfuric. La o ușoară încălzire se adaugă cu picătura soluţie diluată de $KMnO_4$. În prezenţa anionilor $C_2O_4^{2-}$ soluţia de $KMnO_4$ se decolorează. Ionii SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$ în mediu de CH_3COOH, apoi și de H_2SO_4 se descompun și nu împiedică reacţia.

f) Identificarea anionului Cl^- în prezenţa celorlalţi anioni din grupa II. Într-o eprubetă conică se iau 2-3 picături de soluţie de analizat, se adaugă 4-5 picături soluţie de $AgNO_3$, se centrifughează și se verifică plenitudinea sedimentării. Precipitatul se separă, se spală bine cu apă distilată și apoi se tratează cu soluţie concentrată de $(NH_4)_2CO_3$ (ω =10 %), agitând amestecul cu o baghetă de sticlă. După centrifugare, la centrifugat se adaugă HNO_3. Obţinerea unui precipitat alb (o tulbureală) indică prezenta în soluţia de analizat a anionului Cl^-. Anionul Cl^- poate fi identificat cu $AgNO_3$ în prezenţa celorlalţi anioni din grupa II dacă precipitarea se face adăugând şi reactivii: H_2O_2, 8-oxichinoleină, HNO_3 şi CH_3COOH.

g) Identificarea anionilor I^- și Br^- în cazul prezenţei lor concomitente. La 3-5 picături soluţie de analizat, în care e posibilă prezenţa concomitentă a anionilor Br^- și I^- se adaugă acelaşi volum de acid sulfuric diluat, 6-8 picături de benzen (sau cloroform) și, agitându-se continuu, se adaugă cu picătura apă de clor. La început stratul de benzen (sau cloroform) se colorează în violet (eliminarea iodului elementar), iar la adăugarea unui exces de reactiv, culoarea violetă dispare (oxidarea I_2 la HIO_3). Mărind treptat volumul de apă de clor adăugat, atingem momentul când stratul solventului organic iarăși se colorează, de data aceasta în galben-brun (oxidarea Br^- în Br_2).

h) Identificarea I^- și SCN^- în cazul prezenţei lor concomitente. Anionul I^- se identifică prin reacţia de oxidare cu apă de clor la iod elementar, iar anionul SCN^- cu reactivul $Co(NO_3)_2$.

i) Identificarea I^- și CH_3COO^- în cazul prezenţei lor concomitente. Pentru identificarea anionului I^- se aplică o reacţie de oxidare la I_2 (numai nu cu Fe^{3+}), iar anionul CH_3COO^- poate fi identificat folosind reacţia cu C_2H_5OH în prezenţa acidului sulfuric (se formează acetatul de etil cu miros plăcut).

î) Identificarea SCN^- şi CH_3COO^- în cazul prezentei lor concomitente. Folosirea reactivului $FeCl_3$ pentru identificarea anionului SCN^- e imposibilă din cauza obţinerii aproximativ a aceluiași efect analitic și cu anionul CH_3COO^-.

Deci, anionul SCN^- se identifică folosind reactivul $Co(NO_3)_2$ sau $CoCl_2$, iar anionul CH_3COO^- prin reacţiile cu H_2SO_4 sau cu C_2H_5OH în prezenţa acidului sulfuric.

j) Identificarea NO_3^- și NO_2^- în cazul prezentei lor concomitente. Anionul NO_2^- lesne poate fi identificat în prezenţa anionului NO_3^-. Pentru aceasta se aplică reacţiile cu reactivii H_2SO_4, $KMnO_4$ etc.

Pentru recunoașterea anionului NO_3^- în prezenţa anionului NO_2^-, ultimul se îndepărtează și numai după aceasta se identifică anionul NO_3^-, aplicând reacţiile cu antipirina, Al sau Zn metalic.

Pentru izolarea anionilor NO_2^- se aplică reacţiile de descompunere a azotiţilor cu săruri de amoniu, uree sau alţi compuși ce conţin azot. Are loc reducerea azotiţilor până la azot elementar:

$$NH_4Cl + NaNO_2 \xrightarrow{t^o} NaCl + N_2\uparrow + 2H_2O$$

$$CO(NH_2)_2 + 2NaNO_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{t^o} CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow + Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Efectuarea reacţiei de descompunere a azotiţilor cu ureea. La 8-10 picături soluţie în care se presupune prezenţa anionului NO_2^- se adaugă circa 0,2 g de uree și se agită. La soluţia obţinută se adaugă 5-7 picături de acid sulfuric diluat. Se observă eliminarea de gaz.

Plenitudinea îndepărtării anionilor NO_2^- se verifică, tratând o picătură din soluţia finală cu soluţie de Kl și amidon în prezenta H_2SO_4.

Reacţia de descompunere a azotiţilor cu NH_4Cl se efectuează la încălzire.

De relevat că în toate cazurile de descompunere a azotiţilor, parţial ei trec în azotaţi. Azotiţii parţial se oxidează în azotaţi și la păstrarea lor în soluţii apoase. Din aceste considerente pentru identificarea anionilor NO_3^-, după înlăturarea anionilor NO_2^-, se aplică reacţia cu Cu și H_2SO_4 care este relativ puţin sensibilă și facilitează evidenţierea unor cantităţi însemnate de azotaţi.

Identificarea BrO_3^- și IO_3^- în cazul prezenţei lor concomitente. Pentru identificarea acestor anioni, de obicei, se folosesc reacţii de reducere cu diferiţi reducători. Ca rezultat al acestor reacţii se obţin Br_2 (culoare brună) și, respectiv, I_2 (culoare violetă) care nu pot fi evidenţiaţi împreună. Din această cauză ne folosim de reactivul de grupă $AgNO_3$, care în mediu de acid azotic diluat precipită numai anionul IO_3^-. Astfel se separă acești doi anioni, apoi se identifică prin reacţii de reducere până la hologeni.

14.3. Lucrare de laborator

De efectuat analiza unei soluţii în care e posibilă prezenţa unor anioni din grupele I, II și III.

14.4. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Studiaţi şi recapitulaţi următoarele subiecte:

1. Analiza amestecului de anioni.
2. Care este particularitatea analizei anionilor în comparație cu analiza unui amestec de cationi?

II. Exerciţii

1. Propuneţi mersul analizei următoarelor amestecuri de anioni:
   - **a)** CO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, CH_3COO^-;
   - **b)** SCN^-, $C_2O_4^{2-}$, NO_3^-, NO_2^-;
   - **c)** Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-};
   - **d)** CO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SCN^-, Cl^-;
   - **e)** BrO_3^-, Cl^-, I^-, PO_4^{3-};
   - **f)** AsO_4^{3-}, NO_3^-, SO_4^{2-}, CH_3COO^-.
2. Cum pot fi identificaţi în prezenţa concomitentă anionii:
   - **a)** $S_2O_3^{2-}$ şi SO_4^{2-};
   - **b)** CO_3^{2-} şi SO_3^{2-};
   - **c)** $S_2O_3^{2-}$ şi SO_3^{2-};
   - **d)** Br^- şi Cl^-;
   - **e)** AsO_4^{3-} şi PO_4^{3-};
   - **f)** Br^- şi I^-;
   - **g)** SCN^-, I^- şi CH_3COO^-;
   - **h)** NO_3^- şi NO_2^-.
3. O soluție neutră de analizat nu formează precipitat cu $BaCl_2$ dar decolorează soluția de iod. Ce anion este prezent în soluţia de analizat? Scrieți ecuația de reacție.
4. După acidularea soluției de analizat se formează sulf. Ce anion este prezent în soluţia de analizat?
5. Se analizează o soluţie de sare necunoscută de potasiu. Când la ea se adaugă soluție acidulată de permanganat de potasiu se observă decolorarea, iar la tratarea cu iodura de potasiu se elimină I_2. Ce sare s-a analizat? Scrieţi ecuațiile de reacție.

6. Despre lipsa căror anioni putem spune dacă la adăugarea H_2SO_4 diluat la soluţia de analizat nu se observă nici un efect analitic?
7. Se analizează o soluţie necunoscută de sare de potasiu. La tratarea acestei soluţii cu $BaCl_2$, $AgNO_3$ şi H_2SO_4 nu se observă nici un efect analitic. Însă când la soluția de analizat se adaugă NaOH și Al se elimină amoniac. Ce sare este prezentă în soluţie de analizat? Scrieți ecuația de reacție.
8. Prezența căror anioni poate fi presupusă în soluţie de analizat, dacă la tratarea ei cu $AgNO_3$ se formează precipitat negru? Scrieți ecuațiile de reacție.

15. ANALIZA UNUI AMESTEC DE SUBSTANŢE SOLIDE

Analiza modelului de analizat se efectuează conform următorului plan: pregătirea substanţei pentru analiză și luarea probei; analiza preliminară; dizolvarea substanţei de analizat; analiza cationilor; analiza anionilor.

15.1. Pregătirea substanţei pentru analiză și luarea probei

Pentru analiza completă a substanţei solide de analizat sau a amestecului de substanţe se ia o probă cu masa de până la 1 g. În cazul când se cere de determinat compoziţia medie a unei cantităţi foarte mari de substanţă, proba luată pentru analiză trebuie să corespundă compoziţiei întregii mase de substanţă și se numește **probă medie**. Ea se obţine mărunţind o cantitate necesară de substanţă în râșniţe speciale sau mojare, după care se cerne prin sită și se amestecă bine. Din amestecul rezultat se ia proba medie.

Proba medie pregătită pentru analiză se împarte în două porţiuni: una pentru analiza propriu-zisă și alta pentru control (contraanaliză). Prima porţiune, la rândul ei, se împarte în trei porţiuni. Una din ele servește pentru analiza preliminară, iar celelalte două pentru analiza cationilor și anionilor.

15.2. Analiza preliminară

Orice analiză calitativă începe cu probele preliminare care relevă prezenţa sau lipsa unor componenţi (cationi, anioni).

Operaţiile preliminare dau informaţii de orientare, necesare pentru alegerea unei metode raţionale de analiză sistematică a ionilor.

De obicei în analiza preliminară se utilizează următoarele probe: examenul organoleptic; proba volatilităţii; colorarea flăcării; obţinerea perlelor colorate; proba cu acid sulfuric diluat, acid sulfuric concentrat, acid sulfuric + alcool etilic; comportarea faţă de alcalii; proba prin reacţii redox; comportarea faţă de diverși solvenţi.

15.2.1. Examenul organoleptic

Cercetarea modelului de analizat începe cu examinarea lui cu lupa sau la microscop. Astfel se observă omogenitatea sau neomogenitatea substanţei de analizat și chiar se poate obţine o oarecare informaţie privind numărul de componenţi din ea.

Cele mai de seamă semne caracteristice care indică prezenţa unor săruri sunt: culoarea, forma cristalelor, mirosul. Cristalele omogene incolore sau albe atestă lipsa în proba de analizat a cationilor și anionilor coloraţi (Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^{-}). Culoarea albastră se datorește sărurilor de cupru (II), roz-de cobalt(II) și mangan (II), verde-de fier (II), nichel (II) și cupru (II), galbenă-de fier (III) și cromaţi, oranj-de bicromaţi, violetă-de permanganaţi.

15.2.2. Proba volatilităţii

O porţiune mică din substanţa de analizat se introduce într-un creuzet de porţelan și se încălzește la flacăra becului de gaz. Temperatura se ridică treptat până la 600 °C. În timpul încălzirii se observă fenomenele: degajare de gaze (dezagregare termică), sublimare, formarea unui reziduu.

La încălzirea unei substanţe necunoscute pot avea loc reacţii chimice între unii componenţi ce intră în compoziţia ei, rezultând o aprindere sau chiar o explozie. Din aceste considerente, iniţial se încearcă o cantitate foarte mică din substanţa de analizat. E mai indicat de efectuat încălzirea în tubul de călire, care reprezintă un tub din sticlă refractară cu lungimea de 5-6 cm și diametrul de 0,5 cm, prevăzut cu o bulă la capătul închis. Circa 0,1 g de substanţă de analizat se introduc în bula tubului de sticlă, care apoi se fixează în poziţia orizontală, și se încălzește treptat în flacără, urmărind modificările pe care le suferă substanţa.

În Tabelul 9 sunt prezentate fenomenele ce au loc la încălzirea substanţei de analizat și natura substanţelor care le pot cauza.

Dacă substanţa de analizat este nevolatilă, atunci în componenţa ei lipsesc sărurile de mercur și de amoniu, carbonaţii (care se descompun, formând CO_2), compușii organici, cristalohidraţii ș. a.

Tabelul 9

Fenomenele care au loc la încălzirea substanţei de analizat

Fenomenul observat	Substanţele care pot fi prezente (care pot cauza fenomenul observat)
Formarea picăturilor de apă	Cristalohidraţi, hidroxizi, compuși organici, săruri bazice sau acide
Degajarea oxigenului	Peroxizi, azotaţi, cloraţi, permanganaţi și alţi compuși bogaţi în oxigen
Degajarea CO_2	Carbonaţi, oxalaţi și compuși organici
Degaiarea NO și NO_2	Azotaţi și azotiţi
Degajarea Cl_2, Br_2 și I_2	Cloruri, bromuri, ioduri, hipocloriţi, cloraţi, bromaţi, iodaţi
Degajarea NH_3	Săruri de amoniu, cianuri, tiocianuri
Degajarea SO_2	Sulfiţi, tiosulfaţi
Topirea substanţei de analizat	Azotaţi, azotiti, acetati, carbonaţi și sulfaţi ai metalelor alcaline; alauni, sulfati de fier, zinc, cupru; $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ ș a.
Sublimarea completă sau parţială	Substanţe volatile (NH_4Cl, Hg_2Cl_2, $HgCl_2$ ș.a.)
Sublimat alb	Săruri de amoniu, Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, $PbCl_2$, As_2O_3, Sb_2O_3 ș.a.
Sublimat galben	HgI_2, S, As_2O_3 ș.a.
Sublimat cenușiu sau negru	Ioduri, compuși organici, săruri de mercur și As (are loc formarea de I_2, As, HgS etc.).
Reziduu de culoare neagră	Substante organice (are loc carbonizarea lor), în acest caz se adaugă KNO_3 și se prelungește încălzirea până la dispariţia cărbunelui; substanţe anorganice ale unor metale grele (se formeaza oxizi sau metale).
Reziduu alb	Săruri ale metalelor alcaline, alcalinopământoase, de Al etc.

15.2.3. Colorarea flăcării

Introducerea substanţei de analizat în zona inferioară de oxidare a flăcării incolore a unui bec de gaz conduce, în cazul prezenţei compușilor chimici ai unor elemente, la colorarea flăcării.

În funcţie de natura elementului se observă următoarele culori: sodiu-galbenă, calciu-roșie-cărămizie; stronţiu-roșie-carmin; litiu-roșie-purpurie; potasiu-violetă; bariu-galbenă-verzuie; borul, cuprul și bismutul-verde; plumbul, staniul, stibiul și arsenul albastră-deschis; cuprul (clorură sau bromură) – albastră.

Efectuarea reacţiei. O sârmă subţire de platină, sudată într-o baghetă de sticlă şi cu capătul îndoit sub formă de ureche se introduce într-o soluţie concentrată de HCl şi apoi în zona oxidantă a flăcării becului de gaz. Sârma se căleşte până când coloraţia dispare (în aşa fel ea se curăţă de impurităţi). Apoi sârma încălzită se atinge de praful mărunt al unei sări sau se înmoaie în soluţia sării şi se introduce în zona inferioară a flăcării. Se observă schimbarea culorii flăcării. Sârma de platină poate fi înlocuită cu un beţişor de grafit sau oxid de magneziu.

15.2.4. Reacţia de obţinere a perlelor colorate

Pe o sârmă de platină sau un beţişor de grafit încălzit în flacără se ia o porţiune mică de borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) sau hidrogenofosfat de sodiu și amoniu ($NaNH_4HPO_4$), se introduce în zona inferioară de oxidare a flăcării becului de gaz și se încălzește până la formarea unei mase sticloase transparente (perlă).

Au loc reacţiile:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \overset{t^o}{\rightarrow} 2NaBO_2 + B_2O_3 + 10H_2O$$

$$NaNH_4HPO_4 \cdot 10H_2O \overset{t^o}{\rightarrow} NaPO_3 + NH_3 + H_2O$$

Dacă cu perla obţinută se ia o cantitate mică din substanţa de analizat și se continuă încălzirea în flacără, mai întâi în zona inferioară de oxidare, apoi în cea de reducere, atunci se va observa colorarea diferită a perlei. Colorarea perlei depinde de natura substanţei de analizat, de zona flăcării (oxidantă sau reducătoare) și de temperatură (la cald sau la rece).

În flacăra oxidantă au loc următoarele reacţii:

$$MeSO_4 \overset{t^o}{\rightarrow} MeO + SO_3$$

$$MeCO_3 \overset{t^o}{\rightarrow} MeO + CO_2$$

$$MeO + B_2O_3 = Me(BO_2)_2 \text{ (perlă de borax colorată)}$$

$$MeO + NaPO_3 = NaMePO_4 \text{ (perlă de fosfor colorată)}$$

Reacţiile care au loc în flacăra reducătoare:

$$Me(BO_2)_2 + C = Me + C + B_2O_3$$

$$NaMePO_4 + C = Me + CO + NaPO_3$$

Deci, culoarea perlei în flacăra reducătoare se datorește metalului liber.

În Tabelul 10 sunt prezentate culorile perlelor de borax ale unor elemente.

Tabelul 10

Culorile perlelor de borax ale unor elemente

Elementul	**În flacăra oxidantă**		**În flacăra reducătoare**	
	la cald	**la rece**	**la cald**	**la rece**
Bismutul	brună-galbenă	galbenă-deschis	roșie	galbenă
Cromul	verde	verde	verde	verde
Cobaltul	albastră	albastră	albastră	albastră
Cuprul	verde	albastră	roșie	roșie-brună
Fierul	roșie-brună	brună-verde	verde	verde
Manganul	violetă	violetă	violetă	violetă
Nichelul	galbenă	roșie-brună	verde	violetă-cenușie

15.2.5. Proba cu acid sulfuric diluat, acid sulfuric concentrat și H_2SO_4+C_2H_5OH

a) Proba cu acid sulfuric diluat. O porţiune mică de substanţă de analizat se tratează cu câteva picături de acid sulfuric diluat și se observă fenomenele care au loc mai întâi la rece și apoi la încălzire. Se pot degaja gaze incolore sau colorate: CO_2 (provenit din carbonaţi și cianaţi), SO_2 (provenit din sulfiţi și tiosulfaţi), H_2S (provenit din sulfuri), HCN (provenit din cianuri), vapori de CH_3COOH (proveniţi din acetaţi).

Gazele respective se recunosc după miros, culoare sau se pun în evidenţă prin alte modalităţi (consultaţi reacţiile anionilor respectivi).

b) Proba cu acid sulfuric concentrat. Se ia într-o eprubetă uscată o porţiune mică de substanţă de analizat și se adaugă cu picătura acid sulfuric concentrat. Se observă efectele analitice care au loc atât la rece, cât și la încălzire.

În acest caz afară de gazele enumerate mai sus se mai pot degaja:

CO_2 (provenit din substanţe organice), CO (arde cu flacără albastră și e provenit din cianuri), Cl_2 (din cloruri în prezenţa substanţelor oxidante), Br_2 (din bromuri), vapori de I_2 (din ioduri), vapori violeţi de Mn_2O_7 (din permanganaţi, care la încălzire se descompun cu explozie).

c) Proba ou acid sulfuric și alcool. Această probă se folosește pentru identificarea în substanţa de analizat a acetaţilor, acidului boric și sărurilor lui.

Pentru recunoașterea acetaţilor proba se execută într-o eprubetă uscată în care se ia puţină substanţă, la care se toarnă etanol și H_2SO_4 concentrat (cu precauţie). Degajarea acetatului de etil, care se recunoaște după mirosul plăcut de fructe verzi, indică prezenţa acetaţilor.

Analogic se identifică acidul boric și sărurile lui, dar în acest caz procesul se execută într-un creuzet de porţelan, iar conţinutului i se dă foc. În prezenţa boraţilor se formează boratul de etil, care arde cu flacără verde caracteristică.

15.2.6. Comportarea faţă de alcalii

Reacţia cu hidroxizii alcalini are ca scop identificarea sărurilor de amoniu, mai precis a ionului de amoniu, care pe parcursul analizei poate fi introdus cu anumiţi reactivi și devine inutilă recunoașterea lui în procesul ulterior de analiză a cationilor.

Se ia într-o eprubetă puţină substanţă de analizat, se adaugă soluţie concentrată de NaOH și se încălzește. Degajarea gazului NH_3 cu miros caracteristic indică prezenţa sărurilor de amoniu. Amoniacul se recunoaște și prin alte modalităţi (consultaţi reacţiile cationului de amoniu).

15.2.7. Probe prin reacţii redox

Oxidanţii și reducătorii care intră în componenta substanţei de analizat pot suferi diverse transformări în procesul analizei sistematice, provocate de reacţii redox. De aceea trebuie efectuate experienţe preliminare în urma cărora se clarifică prezenţa oxidanţilor (cu KI și H_2SO_4) și reducătorilor (cu H_2SO_4 și $KMnO_4$, H_2SO_4 și I_2). Aceste experienţe pun în evidenţă, în primul rând, prezenţa anionilor-reducători și a anionilor-oxidanţi.

KI în mediu slab acid (H_2SO_4) este oxidat la iod elementar de următorii anioni: NO_2^-, MnO_4^-, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, IO_3^-, BrO_3^- ş. a.

Soluţia de I_2 în mediu neutru sau slab acid este decolorată de anionii puternic reducători: S^{2-}, SO_3^{2-} ,$S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}, iar soluţia acidă de permanganat, și de cei slabi reducători: Cl^-, Br^-, SCN^-, CN^-, NO_2^- etc.

15.2.8. Comportarea faţă de diverşi solvenţi

Pentru a trece la dizolvarea substanţei de analizat şi apoi la analiza cationilor şi anionilor din soluţia obţinută, mai întâi e necesar să clarificăm în ce solvent poate fi dizolvată ea. Informaţia cu privire la solubilitatea sau insolubilitatea în apă, acizi, alcalii sau alţi reactivi conduce la unele concluzii sau presupuneri referitoare la prezenţa în modelul de analizat a unor substanţe.

Determinarea solubilităţii se execută cu porţiuni mici de substanţă de analizat. Se încearcă mai întâi solubilizarea în apă distilată la rece şi la cald, apoi în acizi minerali diluaţi (HCl, HNO_3, H_2SO_4). În cazul când substanţa nu se dizolvă nici în apă, nici în acizi minerali diluaţi, se încearcă solubilizarea în acizi şi baze concentrate, apoi în amestec de HCl şi HNO_3 (apa regală).

Rezultatele experienţelor se compară cu datele din tabelul 11.

Chiar dacă substanţa de analizat se dizolvă în apă, e rezonabil de încercat solubilitatea în HCl şi H_2SO_4, deoarece dizolvarea ei în acizii respectivi indică lipsa în componenţa substanţei date a cationilor Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+} şi Ca^{2+}. Insolubilitatea în acizii enumeraţi ar putea fi cauzată de prezenţa substanţelor $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, unii sulfizi şi oxizi.

Substanţa de analizat ar putea să fie parţial solubilă în apă (de exemplu: substanţa de analizat constituită din doi componenţi, dintre care unul e solubil în apă, iar celălalt nu), de aceea se recomandă de efectuat şi o probă la solubilizarea parţială. Pentru aceasta într-o eprubetă se iau circa 0,02-0,03 g de substanţă de analizat, se toarnă l-2 ml de apă distilată şi se agită puternic. După centrifugare se iau 2-3 picături de centrifugat, se toarnă pe o lamelă de sticlă şi se încălzeşte deasupra reşoului.

Formarea unei pete specifice pe lamela de sticlă, care reprezintă un reziduu solid, demonstrează solubilitatea parţială a substanţei de analizat.

15.3. Dizolvarea substanţei de analizat

15.3.1. Dizolvarea în apă

În cazul când substanţa de analizat e solubilă în apă, se iau circa 0,2 g din proba respectivă, se dizolvă în 8-10 ml de apă şi se începe analiza soluţiei obţinute în conformitate cu schema: evaporarea cu scopul de a concentra soluţia, cercetări preliminare, analiza sistematică a cationilor, analiza anionilor.

Dacă modelul de analizat este parţial solubil în apă, atunci soluţia apoasă se separă de partea insolubilă prin centrifugare, iar precipitatul se dizolvă în alt solvent și soluţiile respective se analizează separat.

Tabelul 11

Solubilitatea în apă a sărurilor în funcţie de anioni

Anionii	**Săruri ale metalelor alcaline**	**Săruri ale metalelor alcalino-Pământoase**	**Săruri ale metalelor grele**	**Observaţii**
Acetat	+	+	+	Greu solubili: acetaţii de Hg_2^{2+}, Ag^+
Azotat	+	+	+	Greu solubili: unii azotaţi bazici
Azotit	+	+	+	Greu solubili: $AgNO_2$
Arsenit	+	-	-	-
Arsenat	+	-	-	-
Borat	+	-	-	Unii boraţi greu solubili se dizolvă în NH_4Cl
Bromat	+	-	-	-
Bromură	+	+	+; -	Greu solubili: AgBr, Hg_2Br_2, $PbBr_2$, CuBr, BiOBr, SbOBr, Mg(OH)Br
Carbanat	+	-	-	Carbonaţii în acizi sunt solubili
Cianura	+	+	-	Cianurile metalelor grele sunt solubile în exces de KCN
Clorura	+	+	+; -	Greu solubili: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, BiOCl, SbOCl, Mg(OH)Cl
Cromat	+	+; -	+; -	-
Fosfat	+	+; -	+; -	Fosfaţii primari ai metalelor bivalente sunt solubili
Tiosulfat	+	+	+	Greu solubili: tiosulfiţii de Ag^+, Ba^{2+}, Pb^{2+}
Iodat	+	-	-	-
Iodura	+	+	+; -	Greu solubili: AgI, Hg_2I_2, PbI_2, HgI_2, CuI, BiI_3
Sulfat	+	-	+	Greu solubili: $PbSO_4$, unii sulfaţi bazici
Tiocianura	+	+	-	Tiocianurile metalelor grele sunt solubile în exces de KSCN
Oxalat	+	-	-	-
Sulfit	+	-	-	Sulfiţii în acizi sunt solubili

15.3.2. Dizolvarea În acizi

Când substanţa de analizat complet (sau parţial) e insolubilă în apă, atunci o porţiune din proba respectivă (sau acea parte din probă care nu s-a dizolvat în apă) se dizolvă în acid clorhidric, acid azotic sau apă regală, în funcţie de rezultatele încercărilor solubilizării substanţei de analizat (consultaţi compartimentul 15.2.8.). Pentru dizolvare în acid se preferă HNO_3, iar soluţia obţinută se încălzeşte într-o ceașcă de porţelan pentru a o concentra și a înlătura excesul de acid.

15.3.3. Dizolvarea substanţelor insolubile în acizi

Insolubilitatea substanţei de analizat în acizi poate fi cauzată de prezenţa: clorurilor cationilor din grupa II analitică, sulfaţilor de plumb și ale cationilor din grupa III analitică, a unor oxizi (Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, SnO_2 etc.) ş. a.

AgCl se trece în soluţie tratându-l cu exces de soluţie concentrată de amoniac (se formează complexul $Ag(NH_3)_2Cl$ iar AgI și AgBr sunt dezagregaţi acţionând cu Zn și H_2SO_4 la încălzire:

$$2AgI + Zn \xrightarrow{t^o} 2Ag + Zn^{2+} + 2I^-$$

Precipitatul negru de Ag se dizolvă apoi în acid azotic ($c(HNO_3) =$ 6 mol/l) și se recunoaște ionul Ag^+ cu reacţiile caracteristice pentru el.

Sulfatul de plumb este dizolvat în exces de acetat de amoniu sau de bază alcalină.

Dezagregarea alcalină, folosită pentru dizolvarea substanţelor insolubile în acizi, se clasifică în câteva tipuri.

a) Dezagregarea alcalină propriu-zisă. Se efectuează cu ajutorul hidroxizilor alcalini sau carbonaţilor alcalini. Se folosesc și amestecurile lor. În acest scop într-un creuzet de cuarţ, nichel, argint sau platină se ia o porţiune de substanţă de dezagregare, la care se adaugă dezagregant solid (NaOH, Na_2CO_3) în exces și se supune topirii. Acest tip de dezagregare se aplică la solubilizarea sulfaților cationilor din grupa III.

b) Dezagregarea alcalină oxidantă. Substanţa de analizat se topește cu bază alcalină sau carbonat de sodiu în prezenţa unui oxidant ($NaNO_3$, Na_2O_2 etc.).

Exemplu: topirea oxidului de crom cu un amestec alcătuit din Na_2CO_3 și $NaNO_3$ conduce la transformarea Cr_2O_3 în Na_2CrO_4 solubil.

$$Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3NaNO_3 \xrightarrow{t^o} 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2$$

c) Dezagregarea alcalină reducătoare. Se efectuează cu ajutorul unui dezagregant cu proprietăţi reducătoare. De exemplu: dezagregarea SnO_2 cu KCN.

$$SnO_2 + 2KCN \xrightarrow{t^o} Sn + 2KCNO$$

Staniul metalic în continuare se dizolvă în acid.

d) Dezagregarea alcalină prin sulfurare. Substanţa de dezagregare se topește cu un amestec de carbonat alcalin și sulf. Ca rezultat se obţin sulfosăruri solubile.

15.4. Analiza cationilor

Soluţiile obţinute la dizolvarea probei substanţei de analizat în apă (dizolvarea completă sau parţială) sau în alt solvent (reactiv) se studiază cu scopul identificării cationilor în conformitate cu schema: observaţii preliminare (culoarea soluţiei), încercări preliminare (determinarea pH-lui, proba cu reactivii de grupă, identificarea unor ioni cu reactivi specifici), analiza sistematică a cationilor (*Anexa 1*).

15.5. Analiza anionilor

Majoritatea anionilor din sistemul de analizat au fost identificaţi la efectuarea cercetărilor prealabile a modelului de analizat. La această etapă se evidenţiază prezenţa celorlalţi anioni și se aplică metoda fracţionată cu unele elemente ale analizei sistematice.

15.6. Lucrare de laborator

De efectuat analiza unui amestec de substanţe solide anorganice (lucrare practică de control).

Studenţilor facultăţii de Farmacie li se propune efectuarea analizei calitative a unui amestec de substanţe anorganice medicamentoase.

Lista substanţelor medicamentoase care pot fi prezente în modelul de analizat

(se menţionează denumirea, formula și proprietăţile)

1. **Acidul boric – H_3BO_3**. Cristale având forma de foiţe lucioase, incolore, translucide, grase la pipăit. Solubil în 24 p. apă.
2. **Sulfatul de aluminiu – $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.** Cristale albe, bucăţi cristaline sau pulbere cristalină albă, fără miros, la aer pierde parţial apa de cristalizare. Solubil în 1,2 p. apă.
3. **Bromura de amoniu – NH_4Br.** Pulbere cristalină albă, higroscopică, fără miros. Prin încălzire se volatilizează. Solubilă în 1,5 p. apă.
4. **Clorura de amoniu – NH_4Cl.** Pulbere cristalină albă, fără miros. Prin încălzire se volatilizează. Solubilă în 3 p. apă.
5. **Azotatul de argint – $AgNO_3$.** Cristale incolore, translucide, cu fractură lucioasă, fără miros. La lumină sau în prezenţa substanţelor organice se înnegrește. Solubil în 0,6 p. apă.
6. **Sulfatul de bariu – $BaSO_4$.** Pulbere albă, fină, grea, fără miros. Practic insolubil în apă, în dizolvanţi organici, în hidroxizi și acizi diluaţi.
7. **Azotatul bazic de bismut – $BiONO_3 \cdot Bi(OH)_2NO_3$**. Pulbere fină, albă, fără miros. Practic insolubil în apă. Se dizolvă în acizi minerali.
8. **Carbonatul de calciu – $CaCO_3$.** Pulbere fină, microcristalină, albă, fără miros. Practic insolubil în apă. Se dizolvă în acizi cu degajare de CO_2.
9. **Clorura de calciu – $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.** Cristale incolore, foarte delicvescente, fără miros, peste 30^0 se dizolvă în apa de cristalizare. Solubilă în 0,2 p. apă.
10. **Fosfatul de calciu – $Ca_3(PO_4)_2$.** Pulbere albă, fără miros. Practic insolubil în apă. Se dizolvă în acizi azotic și clorhidric diluaţi.
11. **Sulfatul de cupru – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.** Cristale albastre sau pulbere cristalină albastră. Prin încălzire pierde relativ ușor patru molecule de apă, iar pe a cincea abia la 200-300 °C, transformându-se în sare anhidră de culoare albă. Este ușor solubil în apă.
12. **Fierul redus – Fe.** Pulbere fină, grea, neagră-cenușie, fără luciu metalic, fără miros, este atrasă de magnet, practic insolubilă în apă. Se

dizolvă în acizi clorhidric şi sulfuric diluaţi cu degajare de hidrogen. Fe se mai dizolvă în HNO_3 diluat, formând sarea fierului (III), apă și un produs de reducere a acidului azotic NH_3 sau N_2O și N_2.

13. **Oxidul de mercur (II) – HgO.** Pulbere galbenă sau galbenă-portocalie, amorfă, fină, grea, fără miros. La lumină se descompune. Prin încălzire se colorează în roșu. La încălzire se descompune și se volatilizează. Practic insolubilă în apă. Se dizolvă în acizi azotic și clorhidric diluaţi.
14. **Acetatul de potasiu – CH_3COOK.** Pulbere cristalină albă, fără miros sau cu un miros slab de acid acetic, higroscopic, parţial se topește în apă absorbită. Ușor solubil în apă.
15. **Bromura de potasiu – KBr.** Cristale incolore sau pulbere cristalină albă, fără miros. Solubilă în 1,7 p. apă.
16. **Carbonatul de potasiu – K_2CO_3.** Pulbere albă, granuloasă, higroscopică, fără miros. Foarte ușor solubil în apă.
17. **Clorura de potasiu – KCl.** Cristale incolore sau pulbere cristalină albă, fără miros. Solubilă în 3 p. apă.
18. **Iodura de potasiu – KI.** Cristale incolore sau pulbere cristalină albă, fără miros. Solubilă în 0,7 p. apă.
19. **Permanganatul de potasiu – $KMnO_4$**. Cristale de culoare violetă, cu luciu metalic, fără miros. Solubil În 17 p. apă.
20. **Carbonatul de litiu – Li_2CO_3.** Pulbere albă, ușoară, fără miros; puţin solubilă în apă.
21. **Oxidul de magneziu – MgO.** Pulbere albă, ușoară, fără miros, amorfă, la aer se carbonatează. Practic insolubil în apă, dar solubil în acizi diluaţi.
22. **Carbonatul bazic de magneziu – $(MgCO_3)_4\cdot Mg(OH)_2\cdot 5H_2O$.** Pulbere albă, ușoară, uneori conglomerată, fără miros. Practic insolubil în apă, dar solubil în acizi diluaţi cu efervescenţă și în soluţiile sărurilor de amoniu.
23. **Sulfatul de magneziu – $MgSO_4\cdot 7H_2O$.** Cristale incolore, eflorescente, fără miros. Solubil în 1 p. apă.
24. **Bromura de sodiu – NaBr.** Pulbere cristalină albă, higroscopică, fără miros. Solubilă în 1,2 p apă.
25. **Clorura de sodiu – NaCl.** Cristale incolore sau pulbere cristalină albă, fără miros. Solubilă în 3 p. apă.

26. **Hidrogenocarbonatul de sodiu – $NaHCO_3$.** Pulbere cristalină albă, fără miros. Solubil în 12 p. apă.
27. **Iodura de sodiu – NaI.** Pulbere cristalină, albă, higroscopică, fără miros. La aer și lumină se colorează. Solubilă în 0,6 p. apă.
28. **Hidrogenofosfatul de sodiu – $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.** Cristale incolore, eflorescente. La 35 °C se dizolvă în apă de cristalizare; la aer pierde 5 molecule de apă de cristalizare. Devine anhidru la 130 °C, solubil în 7 p. apă.
29. **Azotitul de sodiu – $NaNO_2$.** Cristale sau bastonașe albe sau gălbui-pal, higroscopice, fără miros. Solubil în 1,5 p. apă.
30. **Sulfatul de sodiu – $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.** Cristale incolore, transparente, eflorescente, fără miros. La 33 °C se dizolvă în apa de cristalizare, la aer pierde apa de cristalizare și se transformă în pulbere. Solubil în 3 p. apă.
31. **Tiosulfatul de sodiu – $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.** Cristale incolore, transparente, eflorescente, fără miros, se dizolvă în apa de cristalizare la aproximativ 50 °C. Solubil în 0,7 p. apă.
32. **Tetraboratul de sodiu (boraxul) – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.** Cristale mari, incolore, transparente, eflorescente la aer. La încălzire se topește în apa de cristalizare, pe care o pierde la 350 °C și se topește din nou, anhidru la 745 °C. Această topitură se solidifică ca sticla. Boraxul topit dizolvă oxizi metalici, dând sticle colorate caracteristice pentru fiecare metal (perla de borax).
33. **Oxidul de plumb – PbO.** Pulbere galbenă sau galbenă-roșietică, fără miros. Practic insolubil în apă, dar solubil în acid acetic, acid azotic și în soluţii de hidroxizi alcalini.
34. **Oxidul de zinc – ZnO.** Pulbere albă, fină, amorfă, fără miros. Practic insolubil în apă, dar se dizolvă în acizi minerali diluaţi, acid acetic și în exces de soluţii de hidroxizi alcalini și de amoniac.
35. **Sulfatul de zinc – $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.** Cristale. incolore, transparente sau pulbere cristalină albă, fără miros, la aer pierde apa de cristalizare, sunt ușor solubile în apă.
36. **Sulfatul de fier (II) – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.** Cristale de culoare verde deschisă, sau în stare pură de culoare albastră. La supunere în aer uscat, sau temperaturi de 70 °C, pierde apa de cristalizare devenind monohidrat care se prezintă sub formă de pulbere incoloră. Solubil în apă.

15.6.1. Mersul analizei amestecului de substanţe anorganice medicamentoase

Pregătirea substanţei pentru analiză și luarea probei

A se vedea compartimentul 15.1 din acest capitol.

Analiza preliminară

A se vedea compartimentul 15.2 și proprietăţile substanţelor anorganice medicamentoase enumerate mai sus.

Dizolvarea probei substanţei de analizat

A se vedea compartimentul 15.3 și schema dizolvării amestecului de analizat (*fig. 17*).

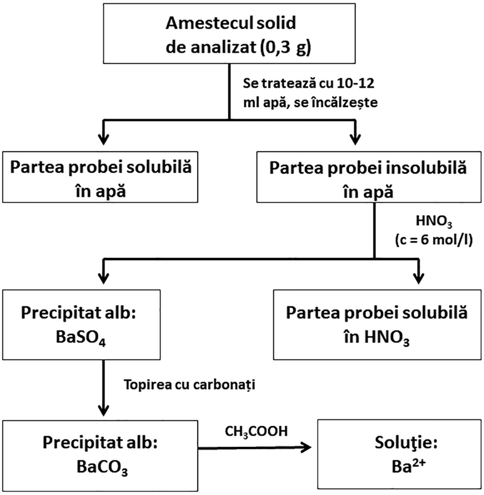

Amestecul solid de analizat (0,3 g)
Se tratează cu 10-12 ml apă, se încălzește
Partea probei solubilă în apă
Partea probei insolubilă în apă
HNO_3 (c = 6 mol/l)
Precipitat alb: $BaSO_4$
Partea probei solubilă în HNO_3
Topirea cu carbonați
Precipitat alb: $BaCO_3$
CH_3COOH
Soluție: Ba^{2+}

***Fig. 17*. Schema dizolvării amestecului de analizat**

Analiza cationilor în fracţia solubilă în apă

a) Cercetări preliminare. Soluţia incoloră indică lipsa cationului Cu^{2+} și a permanganat-anionului. Deci, în amestecul solid iniţial lipsesc substanţele $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și $KMnO_4$. Culoarea albastră-deschis sau violetă a soluţiei confirmă prezenţa substanţelor menţionate.

Determinarea pH-ului soluţiei. Într-o porţiune aparte a soluţiei se determină pH-ul cu ajutorul hârtiei indicatoare universale. Dacă pH ≈ 7, atunci în soluţie pot fi prezenţi cationi din diverse grupe, însă lipsește acidul boric și sărurile ce hidrolizează. În cazul când $pH < 7$ se presupune prezenţa acidului boric sau a sărurilor acizilor tari și bazelor slabe (NH_4Cl, NH_4Br, $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$). Mediul bazic sau slab bazic poate fi cauzat de prezenţa sărurilor acizilor slabi și bazelor tari (K_2CO_3, $NaNO_2$, $Na_2B_4O_7$, CH_3COOK etc.).

Proba cu Na_2CO_3. La 3-4 picături soluţie de analizat se adaugă soluţie carbonat de sodiu. Formarea unui precipitat indică prezenţa cationilor din grupele analitice II-VI (și, posibil, cationului Li^+), în caz contrar cationii grupelor indicate lipsesc.

Proba cu soluţie de HCl. La 6-8 picături soluţie de cercetat se adaugă acid clorhidric diluat. Apariţia precipitatului alb este dovadă a prezentei cationului Ag^+. Se confirmă acest lucru încercând solubilitatea precipitatului în exces de soluţie amoniacală și iar sedimentarea la acţiunea cu HNO_3.

Proba cu H_2SO_4. La 4-5 picături soluţie de cercetat se adaugă soluţie diluată de acid sulfuric și alcool etilic. Formarea precipitatului alb indică prezenţa cationului Ca^{2+}.

Proba cu soluţie de NaOH. La 3-4 picături soluţie de cercetat se toarnă exces soluţie de NaOH. Formarea unui precipitat insolubil în exces de bază alcalină poate fi cauzată de prezenta cationilor Mg^{2+} și Cu^{2+}. Dacă precipitatul format se dizolvă în surplus de bază alcalină, atunci se presupune prezenta cationilor Zn^{2+} și Al^{3+}.

Identificarea ionului NH_4^+. A se vedea reacţiile specifice pentru acest cation.

Identificarea ionului Fe^{2+}. A se vedea reacţiile specifice pentru acest cation.

b) Analiza sistematică. A se vedea schema analizei în *fig. 18*.

Analiza cationilor în fracţia acidosolubilă

Conform schemei de dizolvare a probei amestecului de analizat (*fig. 17*), acea parte ce nu s-a dizolvat în apă, se trece în soluţie tratând-o cu acid azotic.

În apă sunt practic insolubile sau puţin solubile următoarele substanţe: H_3BO_3, $BiONO_3{\cdot}Bi(OH)_2NO_3$, $BaSO_4$, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, Fe, HgO, Li_2CO_3, MgO, $(MgCO_3)_4\ Mg(OH)_2{\cdot}5H_2O$, $NaHCO_3$, PbO, ZnO, $BaSO_4$.

Toate aceste substanţe, cu excepţia $BaSO_4$, sunt solubile în acid azotic. Deci, în fracţia acidosolubilă e posibilă prezenţa următorilor cationi: Bi^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Li^+, Mg^{2+}, Na^+, Pb^{2+} și Zn^{2+}.

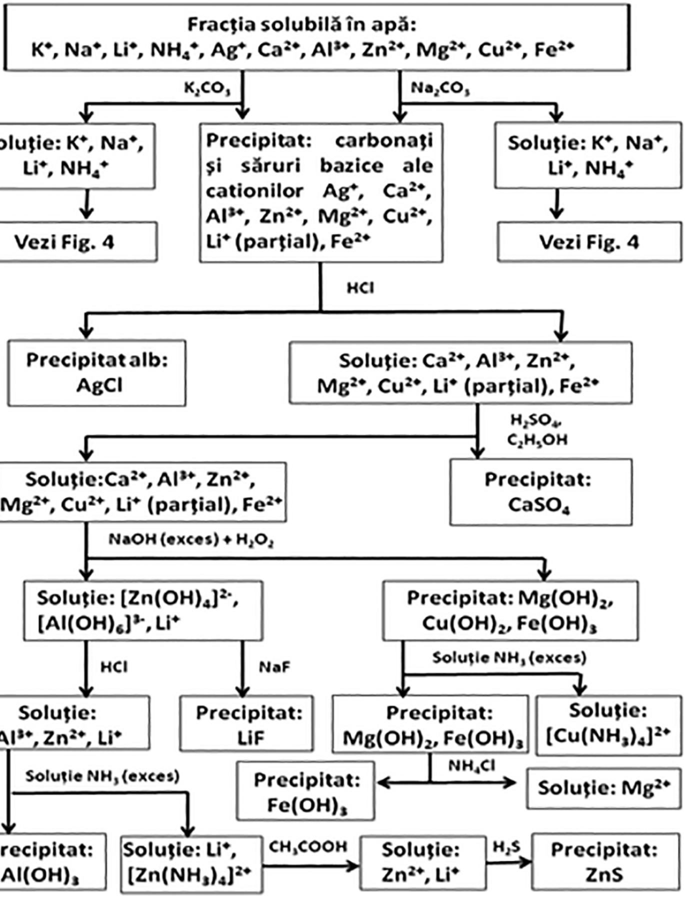

Fracţia solubilă în apă: K^+, Na^+, Li^+, NH_4^+, Ag^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}
K_2CO_3
Na_2CO_3
Soluţie: K^+, Na^+, Li^+, NH_4^+
Precipitat: carbonaţi şi săruri bazice ale cationilor Ag^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Li^+ (parţial), Fe^{2+}
Soluţie: K^+, Na^+, Li^+, NH_4^+
Vezi Fig. 4
Vezi Fig. 4
HCl
Precipitat alb: AgCl
Soluţie: Ca^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Li^+ (parţial), Fe^{2+}
H_2SO_4, C_2H_5OH
Soluţie: Ca^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Li^+ (parţial), Fe^{2+}
Precipitat: $CaSO_4$
NaOH (exces) + H_2O_2
Soluţie: $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$, Li^+
Precipitat: $Mg(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$
HCl
NaF
Soluţie NH_3 (exces)
Soluţie: Al^{3+}, Zn^{2+}, Li^+
Precipitat: LiF
Precipitat: $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$
Soluţie: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
NH_4Cl
Precipitat: $Fe(OH)_3$
Soluţie: Mg^{2+}
Soluţie NH_3 (exces)
Precipitat: $Al(OH)_3$
Soluţie: Li^+, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
CH_3COOH
Soluţie: Zn^{2+}, Li^+
H_2S
Precipitat: ZnS

Fig. 18. Schema analizei sistematice a cationilor în fracţia solubilă în apă a modelului de analizat

Cercetări preliminare. Soluţia incoloră indică lipsa cationului Fe^{3+} şi deci lipsa Fe redus în amestecul solid iniţial. Culoarea galbenă a soluţiei poate fi cauzată de prezenţa cationului Fe^{3+}. Aceasta se confirmă prin reacţia cu $K_4[Fe(CN)_6]$ sau KSCN.

În porţiuni aparte de soluţie de analizat se identifică cationii Bi^{3+} (cu KI sau H_2O), Hg^{2+} (cu o monedă de Cu) şi Pb^{2+} (cu HCl).

Analiza sistematică. A se vedea schema analizei în *fig. 19*.

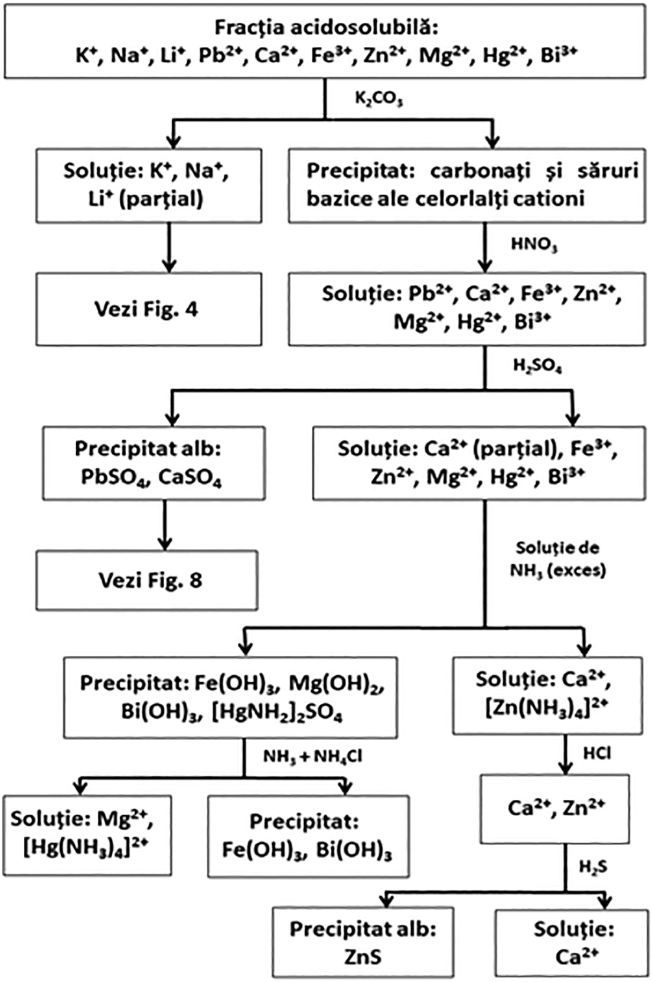

Fracţia acidosolubilă:
K^+, Na^+, Li^+, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}
K_2CO_3
Soluţie: K^+, Na^+, Li^+ (parţial)
Precipitat: carbonaţi şi săruri bazice ale celorlalţi cationi
Vezi Fig. 4
HNO_3
Soluţie: Pb^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}
H_2SO_4
Precipitat alb: $PbSO_4$, $CaSO_4$
Soluţie: Ca^{2+} (parţial), Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}
Vezi Fig. 8
Soluţie de NH_3 (exces)
Precipitat: $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $[HgNH_2]_2SO_4$
Soluţie: Ca^{2+}, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
$NH_3 + NH_4Cl$
HCl
Soluţie: Mg^{2+}, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$
Precipitat: $Fe(OH)_3$, $Bi(OH)_3$
Ca^{2+}, Zn^{2+}
H_2S
Precipitat alb: ZnS
Soluţie: Ca^{2+}

Fig. 19. **Schema analizei sistematice a cationilor în fracţia acidosolubilă**

Analiza reziduului insolubil în apă și acid azotic

Din substanţele care pot intra în componenta modelului de analizat numai $BaSO_4$ este insolubil în HNO_3, deci în acest caz se presupune prezenta acestei substanţe. Pentru confirmare, sulfatul de bariu se trece în carbonat, care apoi se dizolvă în acid acetic și se identifică cationul Ba^{2+} prin reacţia cu $K_2Cr_2O_7$.

Analiza anionilor

Luând în consideraţie proprietăţile de dizolvare în apă a substanţelor anorganice medicamentoase care pot face parte din componenţa modelului de analizat, se presupune prezenţa în fracţia solubilă în apă a următorilor anioni: CO_3^{2-}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, $B_4O_7^{2-}$, Cl^-, Br^-, I^-, MnO_4^-, NO_3^-, NO_2^- și CH_3COO^-.

Problema prezenţei unui şir de anioni enumeraţi (CO_3^{2-}, HCO_3^-, $B_4O_7^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, Br^-, I^-, MnO_4^-, NO_2^- și CH_3COO^-) practic a fost rezolvată la etapa cercetărilor preliminare ale modelului solid de analizat. Pentru confirmarea rezultatelor probelor preliminare și identificarea celorlalţi anioni menţionaţi, se procedează în dependenţă de rezultatele analizei cationilor.

Sunt prezenţi numai cationi din grupa I analitică. În acest caz în 10 ml de apă se dizolvă 0,2-0,3 g de amestec solid de analizat și în soluţia obţinută se identifică anionii SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, Cl^- și NO_3^- cu reacţiile caracteristice respective.

Sunt prezenţi numai cationi din grupele II-VI analitice. Dacă în soluţia de analizat sunt prezenţi cationi din grupele II-VI analitice, ei trebuie să fie complet separaţi. Aceasta se efectuează, deoarece cationii metalelor grele împiedică identificarea unor anioni. Înlăturarea cationilor se realizează prin fierbere cu soluţie saturată de carbonat de sodiu. Pentru aceasta la 2-3 ml soluţie de cercetat se adaugă circa 1 ml de soluţie saturată de carbonat de sodiu și se fierbe 2-3 min, după care precipitatul format se centrifughează și se aruncă. În centrifugat rămân toţi anionii din soluţia de analizat sub aspectul diferitelor săruri de sodiu. Centrifugatul se neutralizează cu acid acetic diluat și prin reacţiile caracteristice respective se identifică anionii prezenţi.

Analiza anionilor în fracţia acidosolubilă

Fracţia acidosolubilă s-a obţinut la dizolvarea în HNO_3 a azotatului bazic de bismut, fosfatului de calciu, carbonaţilor și oxizilor unor metale. Deci, în acest caz în soluţie trebuie de identificat numai anionii PO_4^{3-} și NO_3^-. Din această cauză fracţia acidosolubilă se obţine din nou, dizolvând proba modelului de analizat (după separarea fracţiei solubile în apă) în soluţie de acid clorhidric, în care apoi se identifică anionul NO_3^- cu difenilamina sau prin reacţia cu Cu în mediu acid, iar anionul PO_4^{3-} cu $AgNO_3$.

Concluzia generală despre conţinutul substanţelor medicamentoase anorganice solide în modelul de analizat se face ţinând cont de rezultatele obţinute la fiecare etapă (analiza preliminară, analiza cationilor și anionilor).

15.7. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Exerciţii

1. Sulfatul de magneziu, „sarea amară”, este o substanță folosită în medicina clasică cât și cea naturistă. În scop medical, sulfatul de magneziu este indicat pentru ameliorarea durerilor musculare, în constipație, colecistită și dischinezie biliară, curățarea intestinului înainte de procedurile de diagnosticare. Indicaţi reactivii, care se aplică pentru analiza calitativă a acestei substanţe medicamentoase:

   A. clorură de bariu
   B. 8-oichinolină
   C. Clorură de cupru(II)
   D. azotat de plumb(II)
   E. hidrogenofosfatul de sodiu

   Scrieţi ecuaţiile reacţiilor.

2. Azotatul de argint, „piatra iadului”, în medicină este folosit ca antiseptic și astringent sub formă de soluții cu o concentrație de 0,5 % azotat de argint în tratamente locale. Indicaţi reactivii, care pot fi folosiţi pentru identificarea cationului şi anionului în această substanţă medicamentoasă:

   A. $Pb(NO_3)_2$
   B. HCl
   C. H_2SO_4
   D. difenilamina
   E. CH_2O

   Scrieţi ecuaţiile reacţiilor.

3. Iodura de potasiu se recomandă pentru tratamentul si profilaxia tulburărilor datorate deficitului de iod. Indicaţi reactivii, care pot fi folosiţi pentru identificarea cationului şi anionului în această substanţă medicamentoasă:

   A. $AgNO_3$
   B. apa de clor
   C. $HClO_4$
   D. H_2SO_4 (diluat)
   E. $Na_3[Co(NO_2)_6]$

Scrieţi ecuaţiile reacţiilor.

4. Hidrogenocarbonatul de sodiu este indicat pentru corectarea acidozei metabolice. Indicaţi reactivii, care se aplică pentru analiza calitativă a acestei substanţe medicamentoase:

A. $UO_2(CH_3COO)_2$
B. H_2SO_4
C. $K[Sb(OH)_6]$
Д. $MgSO_4$
E. HCl

Scrieţi ecuaţiile reacţiilor.

5. Dacă acționați la o sare de culoare albă cu o soluție de hidroxid de potasiu și o încălziți, se eliberează un gaz cu un miros înțepător, care colorează hârtia universală umedă în albastru. Alegeți formula pentru această sare:

A. $NaNO_3$
B. NH_4NO_2
C. NH_4Cl
D. $NaNO_2$
E. NH_4NO_3

6. O substanță cristalină solubilă ușor în apă, se descompune la încălzire cu eliberarea de gaz brun. Cu acid clorhidric formează un precipitat cazeinic alb. Cu difenilamina în acid sulfuric concentrat, dă o culoare violetă. Indicați această substanță:

A. BiI_3
B. $AgNO_3$
C. AgCl
D. Co_2O_3
E. Ag_2SO_4

7. O substanță albă, ușor solubilă în apă, colorează flacăra incoloră a becului de gaz în violet. La tratarea acestei substanțe cu acid acetic se elimină un gaz incolor, care trecând prin apa barită formează un precipitat alb care la rândul său la fel se dizolvă în acid acetic. Alegeți o formulă pentru această substanță:

A. K_2CO_3
B. Na_2CO_3
C. KCl
D. Na_2SiO_3
E. $Na_2S_2O_3$

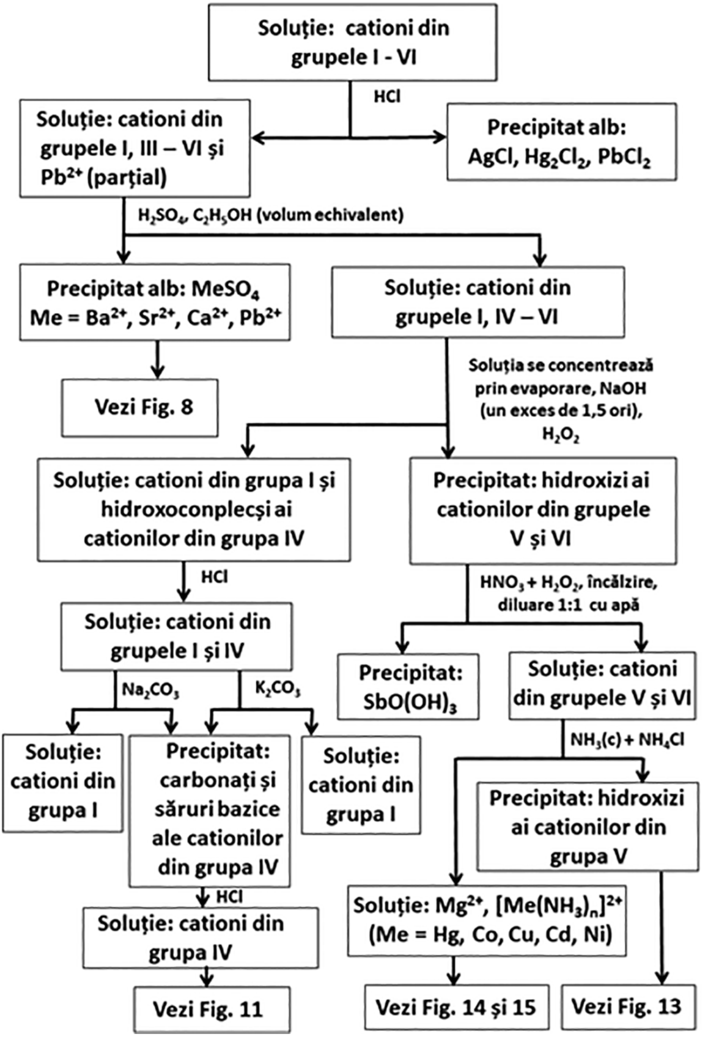
8. Ce reacţii farmacopeice putem utiliza pentru analiza substanţei medicamentoase $NaHCO_3$?

9. Ce reacţii farmacopeice putem utiliza pentru analiza substanţei medicamentoase $AgNO_3$?

10. Ce reacţii farmacopeice putem utiliza pentru analiza substanţei medicamentoase KI?

Anexa 1

Schema analizei amestecului de cationi din grupele I – VI analitice


Soluţie: cationi din grupele I - VI
HCl
Soluţie: cationi din grupele I, III – VI și Pb^{2+} (parţial)
Precipitat alb: $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$
H_2SO_4, C_2H_5OH (volum echivalent)
Precipitat alb: $MeSO_4$ Me = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}
Soluţie: cationi din grupele I, IV – VI
Vezi Fig. 8
Soluția se concentrează prin evaporare, NaOH (un exces de 1,5 ori), H_2O_2
Soluţie: cationi din grupa I și hidroxoconplecși ai cationilor din grupa IV
Precipitat: hidroxizi ai cationilor din grupele V și VI
HCl
$HNO_3 + H_2O_2$, încălzire, diluare 1:1 cu apă
Soluţie: cationi din grupele I și IV
Na_2CO_3
K_2CO_3
Precipitat: $SbO(OH)_3$
Soluţie: cationi din grupele V și VI
Soluţie: cationi din grupa I
Precipitat: carbonaţi și săruri bazice ale cationilor din grupa IV
Soluţie: cationi din grupa I
NH_3(c) + NH_4Cl
Precipitat: hidroxizi ai cationilor din grupa V
HCl
Soluţie: cationi din grupa IV
Soluţie: Mg^{2+}, $[Me(NH_3)_n]^{2+}$ (Me = Hg, Co, Cu, Cd, Ni)
Vezi Fig. 11
Vezi Fig. 14 și 15
Vezi Fig. 13

Anexa 2

Prepararea reactivilor utilizaţi în analiza calitativă

REACTIVUL	MODUL DE PREPARARE
1	2
Soluţii de acizi	
Acidul acetic, c(CH_3COOH) = 2 mol/l	Se amestecă 118 ml de acid acetic concentrat cu 884 ml de apă
Acidul azotic, c(HNO_3) = 6 mol/l	385 ml de acid azotic concentrat (ρ = 1,42 g/ml) se diluează cu apă până la 1 L
Acidul clorhidric, c(HCl) = 2 mol/l	Se amestecă 167 ml de acid clorhidric concentrat (ρ = 1,19 g/ml) cu 836 ml de apă
Acidul sulfuric, c(H_2SO_4) = 1 mol/l	La 945 ml de apă se adaugă cu atenţie 55 ml de acid sulfuric concentrat (ρ = 1,84 g/ml)
Acidul tartric, c($H_2C_4O_6$) = 1 mol/l	150 g de acid tartric se dizolvă în apă și apoi se diluează cu apă până la 1 L
Amoniac, soluţie apoasă cu c(NH_3) = 2 mol/l	Se amestecă 133 ml de soluţie concentrată de amoniac (ρ = 0,9 g/ml) cu 687 ml de apă
Hidroxidul de potasiu, soluţie cu c(KOH) = 2 mol/l	112 g de KOH se dizolvă în apă și apoi se diluează cu apă până la 1L
Hidroxidul de sodiu, soluţie cu c(NaOH) = 2 mol/l	80 g NaOH se dizolvă în apă și apoi se diluează cu apă până la 1L
Apă de var, c($Ca(OH)_2$) = 0,025 mol/l	Soluţie apoasă saturată de $Ca(OH)_2$ (conţine 1,3 g CaO în 1 L)
Reactivi specifici	
Alizarina	Soluţie saturată de alizarină – $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na$ – în alcool etilic (95 %)
Aluminona, soluţie de 0,1 %	1 g de aluminonă – $(NH_4)_3C_{19}H_{11}O_3(COO)_3$ — se dizolvă într-un litru de apă
Sulfura de amoniu	200 ml de soluţie concentrată de amoniac se barbotează cu H_2S până la saturare, apoi se adaugă încă 200 ml soluţie concentrată de amoniac și se diluează cu apă până la 1L
Tetratiocianatomercuratul(II) de amoniu	În 100 ml de apă se dizolvă 8 g de $HgCl_2$ și 9 g NH_4SCN
Antipirină, soluţie cu $\omega(C_6H_5C_3HON_2(CH_3)_2)$ = 5 %	5 g de antipirină se dizolvă în 95 ml de apă
Apa de clor	Soluţie apoasă saturată de Cl_2
Azotatul de bismut	40,5 g azotat de bismut – $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ – se dizolvă în 500 ml de acid azotic cu c(HNO_3) = 1 mol/l și apoi se diluează cu apă până la 1 L

Apa de brom	Soluţie apoasă saturată de brom
Dimetilglioxima (reactivul Ciugaev)	1 g de dimetilglioximă (diacetildioximă) – $(CH_3CNOH)_2$ — se dizolvă în 100 ml de alcool etilic (95 %)
Difenilamina	1 g de difenilamină — $(C_6H_5)_2NH$ — se dizolvă în 100 ml de acid sulfuric concentrat (ρ = 1,84 g/ml)
Difenilcarbazida	1 g difenilcarbazidă — $(NH \cdot NHC_6H_5)_2CO$ - se dizolvă în 100 ml de alcool etilic (95 %)
Ditizona (difeniltiocarbazonă)	0,01 g de ditizonă - $CS(N_2HC_6H_5)_2$ – se dizolvă în 100 ml de CCl_4 sau $CHCl_3$. Se păstrează în balonaşe din sticlă colorată timp de 35-4 zile.
Apa de ghips	Soluţie apoasă saturată de ghips —$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (conţine 2,6 g $CaSO_4$ în 1 L)
Peroxidul de hidrogen, soluţie cu $\omega(H_2O_2)$ = 3 %	10 ml soluţie concentrată de peroxid de hidrogen ($\omega(H_2O_2)$ = 30 %) se diluează cu apă până la 100 ml
Apa de iod	1,3 g I_2 şi 3 g KI se dizolvă în 25 ml de apă şi apoi se diluează cu apă până la 1 L
Mixtura magneziană ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_3$)	100 g $MgCl \cdot 6H_20$ şi 100 g NH_4Cl se dizolvă în apă, apoi se adaugă 50 ml de soluţie concentrată de amoniac şi se diluează cu apă până la 1 L
Lichidul molibdenic ($(NH_4)_2MoO_4 + HNO_3$)	În 1 L de apă se dizolvă 150 g molibdat de amoniu; soluţia obţinută se toarnă în 1 L de acid azotic concentrat (ρ = 1,2 g/ml). Se lasă să stea timp de 48 ore, apoi, dacă e necesar, se separă de precipitat. Se păstrează în balonaşe din sticlă întunecată.
Reactivul Nessler ($K_2[HgI_4]$ + KOH)	115 g HgI_2 şi 80 g KI se dizolvă în apă, apoi se diluează cu apă până la 500 ml. Se adaugă 500 ml soluţie de bază alcalină cu c(KOH) = 6 mol/l, apoi soluţia se decantează de pe precipitat şi se păstrează la întuneric
α-Nitrozo-β-naftol (reactivul Ilinski)	18 g de reactiv – $C_{10}H_6(NO)OH$ – se adaugă la 1L soluţie de acid acetic cu $\omega(CH_3COOH)$ = 50 %. După un timp oarecare lichidul de pe precipitat se decantează cu precauţie.
8-Oxichinoleina	2,5 g de 8-oxichinoleină – C_9H_6NOH - se dizolvă în 100 ml de acid acetic cu $\omega(CH_3COOH)$ = 6 %

8-Oxichinoleina și iodura de potasiu (reactiv pentru Bi^{3+})	2 g de 8-oxichinoleină se dizolvă în 4 ml de acid clorhidric cu c(HCl) = 12 mol/l, se adaugă 80 ml de apă și 4 g de KI, apoi se diluează cu apă până la 100 ml
Hexahidroxostibiatul (V) de potasiu	22 g de $K[Sb(OH)_6]$ se dizolvă la încălzire în 1 L de apă și amestecul se fierbe timp de 3-5 min până la dizolvarea completă. La răcire se adaugă 35 ml soluţie de KOH cu c(KOH) = 6 mol/l și după un timp oarecare amestecul se filtrează
Hexacianoferatul (lll) de potasiu	110 g de sare – $K_3[Fe(CN)_6]$ - se dizolvă în apă și apoi se diluează până la 1 L
Hexacianoferatul (ll) de potasiu	105 g de sare – $K_4[Fe(CN)_6]$ - se dizolvă în apă și apoi se diluează până la 1 L
Hexanitrocobaltatul (III) de sodiu $Na_3[Co(NO_2)_6]$	21 g $NaNO_2$ (c. p.) și 29 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ se dizolvă în 50 ml de apă, se acidulează cu 1 ml de acid acetic (ω = 80 %) și după un timp de 24 ore se filtrează, apoi se diluează cu apă până la 100 ml. Se păstrează în balonașe din sticlă întunecată.
Hidrofosfatul de sodiu $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	120 g de sare se dizolvă în apă și se diluează până la 1 L
Nitroprusiatul de sodiu, soluţie cu $\omega(Na_2[Co(CN)_5NO])$ = 3 %	3 g de reactiv se dizolvă în 97 ml de apă
Radizonatul de sodiu, soluţie cu $\omega(Na_2C_6O_6)$ = 5 %	5 g de reactiv se dizolvă în 95 ml de apă
Sulfura de sodiu	480 g Na_2S și 40 g de NaOH se dizolvă în 1 L de apă
Arsenatul de sodiu	141 g $Na_2AsO_4 \cdot 12H_2O$ se dizolvă în apă și se diluează până la 1 L
Arsenitul de sodiu	13 g $NaAsO_2$ se dizolvă în apă și se diluează până la 1 L
Hexanitrocupratul(II) de sodiu și plumb $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$	2 g $NaNO_2$ (ce nu conţine potasiu în calitate de impurităţi), 0,9 g de acetat de cupru (II) și 1,6 g de acetat de plumb se dizolvă în 15 ml de apă în prealabil acidulată cu 0,2 ml de acid acetic cu $\omega(CH_3COOH)$ = 30 %. Reactivul își păstrează utilitatea timp de 3-4 zile.

Clorura de staniu(II)	15 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ se dizolvă în 500 ml de acid clorhidric concentrat, se lasă în repaus până se va limpezi complet, apoi se diluează cu apă până la 1 L
Clorura de stibiu(III)	114 g $SbCl_3$ se dizolvă în apă, se adaugă acid clorhidric până la dispariţia precipitatului alb și se diluează cu apă până la 1 L
Acetatul de zinc și uranil	În 55 ml de apă se dizolvă 10 g de $(CH_3COO)_2UO_2$ și 30 g $(CH_3COO)_2Zn$, se adaugă 9 ml de acid acetic cu $c(CH_3COOH) = 6$ mol/l, se încălzește până la dizolvarea completă a sărurilor și se diluează cu apă până la 100 ml, apoi se lasă în repaus timp de 24 ore și se filtrează.

BIBLIOGRAFIE

1. Chirigiu L. M., Chirigiu L., Ganescu A. Chimie analitică, Editura Universitaria, Craiova, 2019.
2. Ledeţi A. „Chimie Analitică Calitativă”, Editura Mirton, Timişoara, 2016
3. Budu G. Curs de chimie Analitică. Partea I. Analiza chimică calitativă. Ch.: USMF „Nicolae Testemițanu”, Biblioteca electronică, 2015.
4. Budu G.; Melnic S. Chimie analitică. Probleme şi teste. Ch.: CEP „Medicina”, 2009.
5. Dulman V., Bazele chimiei analitice, Editura Tehnopress, 2004.
6. Vlădescu L., Echilibre omogene în chimia analitică, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 2003.
7. Roman L. Chimie Analitica - Analiza Chimica Calitativa. București, 1999.
8. Radulescu Gh. Chimie Analitica Calitativa. București, 1997.
9. Posipaico V. S., Kozirieva N. A., Logacieva I. P. Metode chimice de analiză. Ch.: „Universitas”, 1992.
10. Dorneanu V., Stan M., Miftode M. Chimie analitici: lucrări practice. Iași, 1990.
11. Farmacopea română. Ed. a 10-a.
12. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Seventh Edition, Saunders College Publishing, 1991.
13. Harvey D., Modern Analytical Chemistry, McGraw-Hill, 2000.
14. Nelson P.G. Introduction to Inorganic chemistry: Key ideas and their experimental bases. Peter G. Nelson and Ventus Publishing Aps, 2011.
15. Strohfeldt, A. Katja. Essentials of inorganic chemistry: for students of pharmacy, pharmaceutical sciences and medicinal chemistry. John Wiley & Sons, Ltd 2015.
16. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. М., Академия, 2012.
17. Ищенко А.А. Аналитическая химия. М., Академия, 2012.
18. Барбалат Ю, Гармаш А, Основы аналитической химии. Практическое руководство, М., Высшая школа, 2003.
19. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., Мир, 2001.
20. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 2013.
21. Толстоусов В.Н., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу. Л.: „Химия”, 1986.